



Уральский
федеральный
университет

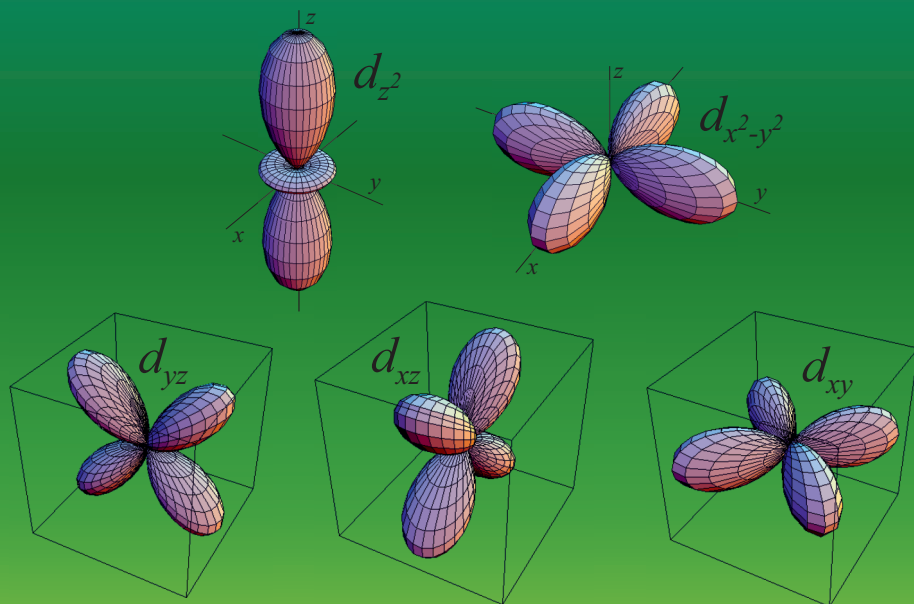
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт естественных наук
и математики

А. С. МОСКВИН

АТОМЫ В КРИСТАЛЛАХ

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

А. С. Москвин

АТОМЫ В КРИСТАЛЛАХ

Учебное пособие

Рекомендовано
методическим советом Уральского федерального университета
в качестве учебного пособия для студентов и аспирантов вуза,
обучающихся по направлениям подготовки 03.03.02, 03.04.02
«Физика», 03.06.01 «Физика и астрономия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2018

УДК 539.18 (075.8)

ББК 22.36.я73

М82

Рецензенты:

кафедра физики конденсированного состояния Челябинского государственного университета (заведующий кафедрой доктор физико-математических наук, профессор *В. Д. Бучельников*);
В. Ю. Ирхин, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией квантовой теории конденсированного состояния Института физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН

Москвин, А. С.

М82 Атомы в кристаллах : учеб. пособие / А. С. Москвин ;
М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал.
федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та,
2018. — 399 с.

ISBN 978-5-7996-2377-7

В пособии дано краткое изложение теории свободного атома, теории кристаллического поля, молекулярно-кластерного описания атомов в кристаллах, электронно-колебательных взаимодействий, микротeorии магнетизма, обменных и обменно-релятивистских взаимодействий, сверхтонких взаимодействий, оптических и магнитооптических эффектов. Приведен обзор современных зонных методов описания электронной структуры и энергетического спектра сильнокоррелированных систем типа окислов переходных элементов. Широко используется метод неприводимых тензорных операторов (алгебра Рака).

Для студентов, магистров, аспирантов, молодых преподавателей и научных сотрудников, специализирующихся по теоретической физике, физике магнитных явлений, физике конденсированного состояния, спектроскопии, теоретическим основам нанотехнологии.

На обложке:

угловое распределение электронной плотности для e_g - и t_{2g} -электронов.

ISBN 978-5-7996-2377-7 © Уральский федеральный университет, 2018

Оглавление

Список основных сокращений	6
Предисловие	8
Глава 1. Атом водорода	12
1.1 Разделение переменных	12
1.2 Свойства сферических гармоник	15
1.3 Решение радиального уравнения	18
1.4 Распределение электронной плотности	23
1.5 Гибридные орбитали	27
1.6 Спин электрона и релятивистские эффекты	30
Глава 2. Теория свободного многоэлектронного атома	35
2.1 Модель эффективного центрального поля	35
2.2 Решение одноэлектронного уравнения	37
2.3 Классификация атомных состояний	39
2.4 Электростатическое взаимодействие при LS -связи	42
2.5 Спин-орбитальное взаимодействие при LS -связи	47
2.6 Спин-спиновые взаимодействия в атомах	51
2.7 Самосогласованное поле. Метод Хартри – Фока	54
2.8 Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	60
Глава 3. Теория кристаллического поля	66
3.1 Общие свойства КП. Гамильтониан КП	66
3.2 Электростатическая модель КП	71
3.3 Атомный электрон в кристаллическом поле	73
3.4 Схема сильного КП	82
3.5 Схема среднего КП	89
3.6 Схема слабого КП	97
3.7 Учет низкосимметричного КП	102
Глава 4. Магнетизм атомов в кристалле	107
4.1 Магнетизм свободного атома	107
4.2 Магнитный момент атома в кристалле	110
4.3 КП и одноионная магнитная анизотропия	123
4.4 Магнитная восприимчивость	137
4.5 Электронный парамагнитный резонанс	140
Глава 5. Молекулярно-кластерные модели	142
5.1 Метод МО ЛКАО и метод Гайтлера – Лондона	142
5.2 Двухатомная молекула	146
5.3 Октаэдрические комплексы переходных элементов	157
5.4 Квадратные комплексы типа CuO_4^{6-}	166
5.5 Классификация связи атомов в кристаллах	170

Глава 6. Электронно-колебательные взаимодействия	175
6.1 Адиабатическое приближение	175
6.2 Вибронный гамильтониан и теорема Яна – Теллера .	179
6.3 Линейная вибронная $E - e$ -задача	186
6.4 Поляроны	202
Глава 7. Сверхтонкие взаимодействия в атомах	207
7.1 Магнитные СТВ	209
7.2 Ядерные квадрупольные взаимодействия	219
7.3 Сверхтонкие взаимодействия и эффект Мёссбауэра	225
7.4 Наведенные и косвенные сверхтонкие взаимодействия	231
Глава 8. Взаимодействие атомов в кристаллах	236
8.1 Оболочечная модель	237
8.2 Изотропное спиновое сверхобменное взаимодействие	242
8.3 Антисимметричный обмен Дзялошинского – Мория .	249
8.4 Взаимодействия <i>спин – чужая орбита</i>	258
8.5 Обменно-релятивистская спиновая анизотропия . .	260
8.6 Магнитоупругие взаимодействия	267
8.7 Магнитоэлектрические взаимодействия	269
Глава 9. Оптическая и магнитооптическая спектроскопия . .	273
9.1 Внутриконфигурационные переходы в атомах	273
9.2 Разрешенные электродипольные переходы в атомах	280
9.3 Переходы с переносом заряда	284
9.4 Тензор электрической поляризуемости	299
9.5 Поляризуемость редкоземельных ионов	302
9.6 Поляризуемость окта-комплексов на основе Fe^{3+} . .	306
Глава 10. Сильнокоррелированные системы	316
10.1 Классификация сильнокоррелированных систем . .	316
10.2 Теория функционала электронной плотности	318
10.3 Базовые модели и гамильтонианы	328
10.4 Системы, неустойчивые относительно переноса заряда	337
10.5 Псевдоспиновый формализм	341
Глава 11. Метод НТО в теории атома	352
11.1 Элементы теории углового момента	353
11.2 Неприводимые тензорные операторы	356
11.3 Теорема Вигнера – Эккарта	358
11.4 Вторичное квантование в атомах	359
11.5 Гамильтониан переноса электрона	362
11.6 Обменное взаимодействие	363
11.7 Сверхобменное взаимодействие	366
Глава 12. Ортогонализированные орбитали	372
12.1 Метод Левдина	372

12.2	Особенности «свободных» квазиатомов	375
12.3	Эффективный гамильтониан кристалла	381
12.4	Перенос электрона между ионами в кристалле . . .	388
	Заключение	392
	Список рекомендуемой литературы	393

Список основных сокращений

а. е.	атомные единицы
АКСТВ	антисимметричное косвенное сверхтонкое взаимодействие
ВТСП	высокотемпературная сверхпроводимость
ВФ	волновая функция
ГЭП	градиент электрического поля
ДЭЯР	двойной электронно-ядерный резонанс
КП	кристаллическое поле
КСТВ	косвенное сверхтонкое взаимодействие
ЛКАО	линейная комбинация атомных орбиталей
м. д.	миллионные доли
МВГ	Малликен – Вольфсберг – Гельмгольц (приближение)
МКД	магнитный круговой дихроизм
МО	молекулярная орбиталь
МТЗ	модель точечных зарядов
НКП	низкосимметричное кристаллическое поле
НТО	неприводимый тензорный оператор
РЗ	редкоземельный
РЗМ	редкоземельный металл
СЗ	собственное значение
ССП	самосогласованное поле
СТВ	сверхтонкое взаимодействие
СТС	сверхтонкая структура
СФ	собственная функция
ТВ	теория возмущений
ХФ	Хартри – Фок (уравнение)
ХФС	Хартри – Фок – Слэйтер (приближение)
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЯКВ	ядерное квадрупольное взаимодействие
ЯКР	ядерный квадрупольный резонанс
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
ЯГР	ядерный гамма-резонанс
ЯТ	Ян – Теллер (эффект)

a. u.	atomic units (атомные единицы)
cf	crystal field (кристаллическое поле)
DC	double counting (двойной учет)
DFT	density functional theory (теория функционала плотности)
DMFT	dynamical mean field theory (теория динамического среднего поля)
EELS	electron energy loss spectra (спектр электронных энергетических потерь)
ENDOR	electron-nuclear double resonance (электронно-ядерный двойной резонанс, ДЭЯР)
IS	isomer shift (изомерный сдвиг)
HFI	hyperfine interaction (сверхтонкое взаимодействие)
HS	high spin (высокий спин)
LS	low spin (низкий спин)
LDA	local density approximation (приближение локальной плотности)
LSDA	local spin density approximation (приближение локальной спиновой плотности)
lscf	low-symmetry crystal field (низкосимметричное кристаллическое поле)
<i>nn</i>	nearest neighbors (ближайшие, или первые, соседи)
<i>nnn</i>	next-nearest neighbors (соседи, следующие за ближайшими, или вторые соседи)
<i>nnnn</i>	next-next-nearest neighbors (соседи, следующие за вторыми)
NUC	negative- U centers (центры с отрицательным U)
pcm	point charge model (модель точечных зарядов)
SIA	single-ion anisotropy (одноионная анизотропия)
SIC	self-interaction correction (поправка на самодействие)
THG	third-harmonic generation (генерация третьей гармоники)
TIA	two-ion anisotropy (двухионная анизотропия)
TPA	two-photon absorption (двухфотонное поглощение)

Предисловие

Объяснение природы формирования физических свойств многообразных соединений элементов таблицы Менделеева, как кристаллических, так и некристаллических, невозможно без знания электронной структуры и энергетического спектра свободного атома и их модификаций для атомов в кристаллах. Построение качественной и количественной теории, позволяющей связать физические свойства соединения со свойствами отдельных атомов, структурой и характером их связей, представляет собой главную задачу теории конденсированного состояния.

Теория свободного атома и атома в кристалле, теория кристаллического поля, теория поля лигандов в последние десятилетия развивалась в основном как теоретическая основа квантовой химии, оптической и радиоспектроскопии, магнетизма в твердых телах – полупроводниках и диэлектриках на основе переходных элементов. В определенном смысле такой атомно-молекулярный подход, ассоциируемый с сильными корреляциями, служил антиподом «металлического» или зонного подхода, ассоциируемого со слабыми корреляциями. Однако открытие высокотемпературной сверхпроводимости купратов (1986) и пниктидов железа (2008), колоссального магнитосопротивления манганитов (1995), других аномальных физических свойств, «типичных» для металлов, в материалах на основе «типичных» диэлектриков, дало новый толчок к разработке теории электронной структуры сильнокоррелированных систем на основе переходных элементов. К сожалению, основные усилия теоретиков оказались направлены на развитие одноэлектронных зонных методов и попытки

включения в них сильных локальных корреляций. Однако такие подходы изначально игнорируют многие важные аспекты атомной физики сильнокоррелированных систем на основе переходных элементов и вряд ли могут рассчитывать на разработку единой теории формирования разнообразных физических свойств таких систем. С другой стороны, хорошо известные атомно-молекулярные (кластерные, квантово-химические) подходы слабо разработаны в плане описания многих явлений, связанных с классическим и квантовым транспортом.

В учебном пособии делается попытка изложения как традиционных разделов теории атома – теории свободного атома, теории кристаллического поля, молекулярно-кластерного приближения, теории электронно-колебательных взаимодействий – с иллюстрацией их практического использования в оптической спектроскопии, радиоспектроскопии, магнетизме, так и слабо отраженных в литературе вопросов обменных и обменно-релятивистских взаимодействий, переноса заряда, магнитной анизотропии, сверхтонких взаимодействий, магнитоэлектрических эффектов.

В гл. 1 рассматривается теория атома водорода.

Гл. 2 посвящена теории свободного многоэлектронного атома.

В гл. 3 рассматривается простейшая теория атома в кристалле – теория кристаллического поля.

В гл. 4 рассматривается теория магнитных моментов и магнитного состояния атома в кристалле.

Гл. 5 посвящена изложению молекулярно-кластерных моделей – основам квантовой химии и теории поля лигандов.

В гл. 6 рассматриваются элементы теории электронно-колебательных взаимодействий и эффекта Яна – Теллера.

В гл. 7 рассмотрены сверхтонкие взаимодействия в

атомах, наведенные и косвенные сверхтонкие взаимодействия.

Гл. 8 посвящена взаимодействиям атомов в кристаллах – от изложения оболочечной модели до обменных и обменно-релятивистских взаимодействий.

В гл. 9 излагаются элементы микротeorии оптических и магнитооптических эффектов в кристаллах на основе $3d$ - и $4f$ -ионов.

Гл. 10 посвящена изложению различных аспектов теории сильнокоррелированных систем, включая основы метода функционала плотности, спиновые и псевдоспиновые модели.

В гл. 11 приведены основы метода неприводимых тензорных операторов (алгебры Рака) и его практического применения в теории атомов в кристаллах.

В гл. 12 изложен метод ортогонализованных орбиталей Левдина с примерами его практического использования.

Пособие снабжено достаточно обширной библиографией, включающей как труды, ставшие к настоящему времени классическими, так и работы, опубликованные в последние годы, включая оригинальные работы автора. В пособии приведен список рекомендуемой литературы, в той или иной степени использованной при написании соответствующих разделов данного пособия. Хотя этот список не может претендовать на исчерпывающую полноту, мы надеемся, что, обратившись к приведенному в нем материалу, заинтересованный читатель сможет получить дополнительную информацию по всем вопросам, связанным с теорией атомов в кристаллах.

Автор выражает благодарность своим коллегам, доцентам И. Г. Бострем, Ю. Д. Панову, А. В. Урсулову за многолетнее сотрудничество и помощь в подготовке данного учебного пособия. Учебное пособие во многом явилось результатом подготовки и чтения лекций, проведе-

ния практических занятий по квантовой механике, теории конденсированного состояния, теории групп, теории магнетизма. Содержание пособия частично построено на результатах научных исследований, проведенных в рамках ряда грантов РФФИ, а также в последние годы при поддержке Программы повышения конкурентоспособности 02.A03.21.0006 Правительства РФ и проектов № 2277 и № 5719 Госзадания МОН РФ.

Глава 1

Атом водорода

Атом водорода имеет особое значение как в нерелятивистской, так и в релятивистской квантовой механике, поскольку для него проблема двух тел решается точно. Задача атома водорода является центральной в квантовой теории атомов. Ее решение представляет основу для развития теории многоэлектронных атомов.

1.1. Разделение переменных

Электрон в свободном нерелятивистском атоме водорода описывается гамильтонианом

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{r}, \quad (1.1)$$

представляющим оператор энергии электрона, движущегося в кулоновском поле ядра. Как и для любой частицы, движущейся в центральном поле, уравнение Шредингера удобно решать в сферической системе координат. Используя представление оператора Лапласа в сферической системе координат

$$\begin{aligned} \Delta &= \Delta_r + \frac{1}{r^2}\Delta_{\theta,\varphi}, \\ \Delta_r &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right), \\ \Delta_{\theta,\varphi} &= \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

и связь

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta, \varphi} , \quad (1.3)$$

где

$$\hat{\mathbf{L}} = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]$$

есть оператор орбитального момента электрона, представим гамильтониан (1.1) в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} , \quad (1.4)$$

где явно выделены операторы кинетической энергии радиального и углового перемещения (вращения). Стационарное уравнение Шредингера

$$\hat{H} \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

с гамильтонианом (1.4) допускает разделение переменных

$$\phi(\mathbf{r}) \equiv \phi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi) , \quad (1.6)$$

где $R(r)$ – радиальная, а $Y(\theta, \varphi)$ – угловая функции, для которых легко получим уравнения

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi) , \quad (1.7)$$

$$\Delta_r R(r) + \left(k^2 - \frac{\lambda}{r^2} \right) R(r) = 0 , \quad (1.8)$$

где λ – константа разделения переменных, а

$$k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (E - V(r)) .$$

Подчеркнем, что уравнение для угловой функции $Y(\theta, \varphi)$ не зависит от конкретного вида потенциальной энергии электрона и его решение имеет универсальный характер

для любых центральных сил. Учитывая, что оператор \hat{H} коммутирует не только с $\hat{\mathbf{L}}^2$, но и с \hat{L}_z , потребуем, чтобы функция $Y(\theta, \varphi)$ была собственной функцией не только оператора $\hat{\mathbf{L}}^2$, но и оператора $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$:

$$\hat{L}_z Y(\theta, \varphi) = \hbar m Y(\theta, \varphi). \quad (1.9)$$

Такие функции обозначаются $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ и носят название сферических гармоник, причем $\lambda = \hbar^2 l(l+1)$, а l может принимать только целые значения: $l = 0, 1, 2, \dots$ – орбитальное квантовое число или просто орбитальный момент. Число m – магнитное квантовое число – пробегает $(2l+1)$ значений, меняясь через единицу от $-l$ до $+l$: $-l \leq m \leq l$.

Функции $\phi(\mathbf{r}) = R_l(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \equiv \phi_{lm}(\mathbf{r})$ образуют базис неприводимого представления $D^{(l)}$ группы трехмерных вращений, т. е. при повороте системы координат

$$\phi_{lm} \rightarrow \phi'_{lm} = \sum_{m'} D_{m'm}^{(l)}(\omega) \phi_{lm'}, \quad (1.10)$$

где $\omega = \{\varphi_1, \theta, \varphi_2\}$ – углы Эйлера, определяющие поворот, $D_{m'm}^{(l)}(\omega)$ – матрицы Вигнера. Таким образом, квантовые числа lm несут «двойную нагрузку»: с одной стороны, определяют значение квадрата и z -проекции момента, с другой, указывают на трансформационные свойства ϕ_{lm} -функции (l – индекс неприводимого представления, m – «строка» представления).

Состояние любой частицы, движущейся в поле центральных сил, можно классифицировать по величине орбитального момента l : s -, p -, d -, f -, g -, ... состояние при $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ соответственно. Буквы s, p, d, f берут начало от наименования серий в спектрах щелочных металлов: s – *sharp* (резкая), p – *principal* (главная), d – *diffuse* (диффузная), f – *fundamental* (фундаментальная). Буквы, следующие за f , идут в алфавитном порядке.

Энергетический спектр частицы, движущейся в поле центральных сил, определяется решением радиального уравнения. Отметим, что в радиальное уравнение не входит квантовое число m . Следовательно, энергия частицы не зависит от z -проекции орбитального момента на выделенную ось, что приводит к $(2l+1)$ -кратному вырождению уровней с определенным l .

1.2. Свойства сферических гармоник

1.2.1. Условие ортонормировки

$$\oint Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'} . \quad (1.11)$$

1.2.2. Разделение угловых переменных

Сферическая гармоника $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ может быть представлена в виде произведения функций, зависящих от θ и φ соответственно,

$$\begin{aligned} Y_{lm}(\theta, \varphi) &= \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) = \\ &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} , \end{aligned} \quad (1.12)$$

где $P_l^m(\cos \theta)$ – присоединенный полином Лежандра:

$$P_l^m(\cos \theta) = \sin^m(\theta) \frac{\partial^m}{\partial (\cos \theta)^m} P_l(\cos \theta) , \quad (1.13)$$

где $P_l(\cos \theta)$ – полином Лежандра.

1.2.3. Поведение при комплексном сопряжении (фаза гармоник)

При стандартном выборе фазы гармоник

$$Y_{lm}^* = (-1)^{l-m} Y_{l-m}, \quad (1.14)$$

хотя на практике чаще используется другой выбор фазы (фаза Кондона – Шортли)

$$Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l-m}. \quad (1.15)$$

1.2.4. Поведение при пространственной инверсии

$$Y_{lm}(-\mathbf{r}) = (-1)^l Y_{lm}(\mathbf{r}), \quad (1.16)$$

т. е. сферические гармоники являются четными функциями при четных l ($0, 2, 4, \dots$) и нечетными – при нечетных l ($1, 3, 5, \dots$).

1.2.5. Трансформационные свойства

При повороте системы координат, характеризуемом углами Эйлера $\omega = \{\varphi_1, \theta, \varphi_2\}$:

$$\begin{aligned} Y_{lm}(\theta, \varphi) &\rightarrow Y'_{lm}(\theta, \varphi) = \hat{T}_\omega Y_{lm}(\theta, \varphi) = \\ &= \sum_{m'} D_{m'm}^{(l)}(\omega) Y_{lm'}(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (1.17)$$

где $D_{m'm}^{(l)}(\omega)$ – матрицы Вигнера, или обобщенные сферические функции.

Сферические гармоники Y_{lm} образуют базис неприводимого представления $D^{(l)}$ группы трехмерных вращений, что указывает на еще один важный смысл квантового числа l .

1.2.6. Связь с другими функциями

$$C_m^l(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.18)$$

есть сферическая тензорная гармоника;

$$P_l(\cos \theta) = C_0^l(\theta, \varphi) \quad (1.19)$$

есть полином Лежандра;

$$C_m^l(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (1.20)$$

$P_l^m(\cos \theta)$ – присоединенный полином Лежандра.

$$D_{0m}^{(l)}(\varphi_1, \theta, \varphi_2) = C_{-m}^l(\theta, \varphi_2), \quad (1.21)$$

$$D_{m0}^{(l)}(\varphi_1, \theta, \varphi_2) = C_m^{l*}(\theta, \varphi_1). \quad (1.22)$$

1.2.7. Одно полезное соотношение для сферических гармоник

$$\begin{aligned} & C_{m_1}^{l_1}(\theta, \varphi) C_{m_2}^{l_2}(\theta, \varphi) = \\ & = \sum_{lm} \begin{bmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} C_m^l(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (1.23)$$

где $\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$ – коэффициент Клебша – Гордана.

1.2.8. Явный вид некоторых гармоник

$$C_0^0 = 1; \quad C_0^1 = \cos \theta; \quad C_{\pm 1}^1 = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

(C_q^1 образует три *неприводимые компоненты* единичного вектора),

$$C_0^2 = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}, \quad C_{\pm 1}^2 = \mp \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi},$$

$$C_{\pm 2}^2 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}, \quad C_m^l(\mathbf{r} \| z) = C_m^l(\theta = 0) = \delta_{m0},$$

$C_m^l(\mathbf{r} \perp z) \neq 0$ только при $m = \pm l$.

1.3. Решение радиального уравнения

Эффективный гамильтониан электрона в атоме водорода с определенным орбитальным моментом l , согласно (1.4), можно представить в виде

$$\hat{H}_{rad} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \quad (1.24)$$

гамильтониана радиального движения с эффективной потенциальной энергией (рис. 1.1)

$$u_l(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \quad (1.25)$$

включающей центробежную энергию. Ясно, что финитное движение в потенциальных ямах $u_l(r)$ возможно только при $E < 0$.

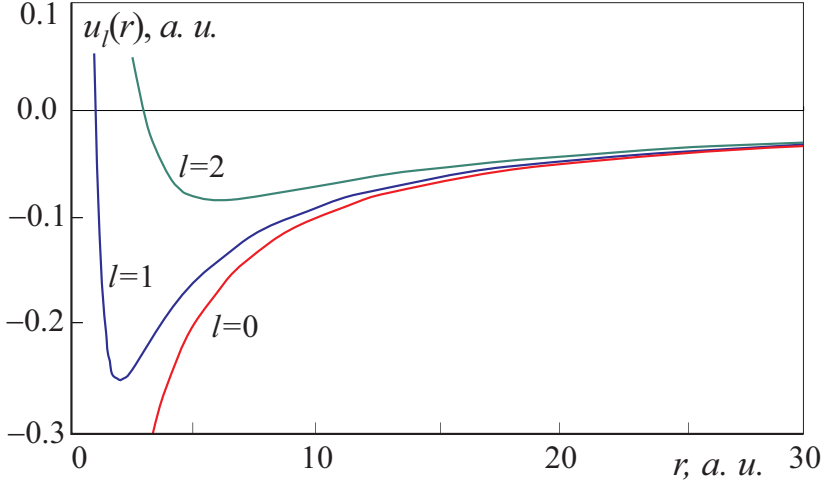


Рис. 1.1. Эффективная потенциальная энергия для s -, p - и d -электронов атома водорода

Радиальное уравнение Шредингера

$$\hat{H}_{\text{рад}} R(r) = E R(r) \quad (1.26)$$

сводится к

$$\Delta_r R + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Z e^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) R = 0. \quad (1.27)$$

Переходя к атомным единицам длины и энергии (1 а. е. длины = $a_0 = \hbar^2/mc^2 \approx 0.529 \text{ \AA}$ – боровский радиус, 1 а. е. энергии = $e^2/a_0 = me^4/\hbar^2$ = один Хартри = два Ридберга (Ry) $\approx 27.2 \text{ эВ}$), а также к новой перенормированной радиальной функции $\mathcal{R} = \rho R$ ($\rho = r/a_0$), для которой

$$\Delta_\rho \mathcal{R} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 \mathcal{R}}{\partial \rho^2}, \quad (1.28)$$

перепишем уравнение (1.27) в виде

$$\frac{\partial^2 \mathcal{R}}{\partial \rho^2} + \left(2\varepsilon + \frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \mathcal{R} = 0. \quad (1.29)$$

Поведение решения при $\rho \rightarrow 0$ и $\rho \rightarrow \infty$ легко найти, упрощая слагаемое в скобках и сводя (1.29) к

$$\frac{\partial^2 \mathcal{R}_0}{\partial \rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \mathcal{R}_0 = 0 \quad (1.30)$$

и

$$\frac{\partial^2 \mathcal{R}_\infty}{\partial \rho^2} - \alpha^2 \mathcal{R}_\infty = 0, \quad (\alpha^2 = -2\varepsilon > 0) \quad (1.31)$$

соответственно. Решения этих уравнений, не имеющие особенностей при $\rho \rightarrow 0$ и $\rho \rightarrow \infty$, выглядят как

$$\mathcal{R}_0 = \text{const} \cdot \rho^{l+1}; \quad \mathcal{R}_\infty = \text{const} \cdot e^{-\alpha \rho}. \quad (1.32)$$

Общее решение ищем в виде

$$\mathcal{R}(r) = \mathcal{R}_0 \mathcal{R}_\infty F(\rho) \quad (1.33)$$

с $F(\rho)$ в виде ряда

$$F(\rho) = \sum_{k=0} \beta_k \rho^k. \quad (1.34)$$

Подставляя (1.33) в уравнение (1.29), найдем рекуррентное соотношение для коэффициентов β_k :

$$\beta_{k+1} = \frac{2[\alpha(k+l+1) - Z]}{(k+l+1)(k+l+2) - l(l+1)} \beta_k. \quad (1.35)$$

При больших k

$$\beta_{k+1} \approx \frac{2\alpha}{k} \beta_k, \quad (1.36)$$

что совпадает с соответствующим соотношением для коэффициентов разложения $e^{2\alpha\rho}$. Следовательно, при $\rho \rightarrow \infty$

$$\sum_{k=0}^{\infty} \beta_k \rho^k \rightarrow e^{2\alpha\rho}, \quad (1.37)$$

что нарушает требуемое поведение ($\mathcal{R}(\rho \rightarrow \infty) \rightarrow 0$) решения уравнения (1.29) на бесконечности. Выход из положения заключается в обрывании ряда для $F(r)$ на максимальной степени n_r путем приравнивания к нулю числителя в рекуррентном соотношении (1.35) при $k = n_r$:

$$\alpha(n_r + l + 1) = Z, \quad (1.38)$$

откуда следует энергетический спектр атома водорода

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad (1.39)$$

где $n = n_r + l + 1$ – *главное квантовое число*, принимающее значения $n = 1, 2, 3, \dots$. Число n_r – *радиальное квантовое число* – принимает значения: $n_r = 0, 1, 2, \dots$. Отметим, что при фиксированном n квантовое число l принимает ограниченный набор n значений: $l = 0, 1, \dots, n - 1$.

Энергия электрона в нерелятивистском атоме водорода зависит только от n , но не от l . Этот факт выделяет кулоновский потенциал среди всех центрально-симметричных потенциалов и носит название *кулоновского вырождения*. Интересно, что при этом энергия второго уровня в s -яме (см. рис. 1.1) совпадает с энергией первого (нижнего) уровня в p -яме, энергия третьего уровня в s -яме (см. рис. 1.1) совпадает с энергией второго уровня в p -яме и первого (нижнего) уровня в d -яме и т. д. Каждый энергетический уровень n^2 кратно вырожден (без учета спина) по l и m :

$$n^2 = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1). \quad (1.40)$$

Окончательно нормированная радиальная функция $R(r) \equiv R_{nl}(r)$ представляется в виде

$$R_{nl}(\rho) = C_{nl} \rho^l e^{-\frac{2Z}{n}\rho} L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad (1.41)$$

где $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ – обобщенный (присоединенный) полином Лагерра. Функции $L_k^i(\rho)$ выражаются через i -производную от полинома Лагерра k -порядка $L_k(\rho)$: $L_k^i(\rho) = \frac{d^i}{d\rho^i} L_k(\rho)$, где $L_k(\rho) = e^\rho \frac{d^k}{d\rho^k} (\rho^k e^{-\rho})$. Радиальные функции $R_{nl}(\rho)$ удовлетворяют соотношениям ортонормировки

$$\int_0^{+\infty} R_{nl}(r) R_{n'l}(r) r^2 dr = \delta_{nn'}. \quad (1.42)$$

Наиболее прост вид радиальных функций для так называемых *круговых орбит* электрона, или *кайносимметричных* орбиталей ($n_r = 0$, $n = l + 1$)

$$R_{nn-1}(r) \sim r^{n-1} e^{-\frac{Zr}{na_0}}. \quad (1.43)$$

Радиальное квантовое число не только указывает на максимальную степень ρ или r в полиноме Лагерра, но и дает число узлов радиальной функции.

Приведем явные выражения нескольких радиальных функций:

$$R_{10}(\rho) = 2 Z^{3/2} e^{-\rho}, \quad R_{20}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{2}} Z^{3/2} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\frac{\rho}{2}},$$

$$R_{21}(\rho) = \frac{1}{2\sqrt{6}} Z^{3/2} \rho e^{-\frac{\rho}{2}}.$$

Отметим одно важное обстоятельство: радиальная функция в точке $r = 0$ (на ядре) отлична от нуля толь-

ко для s -состояний ($l = 0$). Другими словами, только s -электроны имеют отличную от нуля плотность вероятности обнаружения на ядре

$$|\varphi_{ns}(0)|^2 = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{na_0} \right)^3, \quad (1.44)$$

вследствие чего только они могут вступить в так называемые *контактные взаимодействия* с ядром.

Приведем полезные выражения для радиальных средних $\langle r^k \rangle = \int_0^\infty R_{nl}^2 r^{k+2} dr$ (атомные единицы):

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \frac{1}{2Z} \{3n^2 - l(l+1)\}, \quad \langle r^2 \rangle = \frac{n^2}{2Z^2} \{5n^2 + 1 - 3l(l+1)\}, \\ \langle r^{-1} \rangle &= \frac{Z}{n^2}, \quad \langle r^{-2} \rangle = \frac{Z^2}{n^3 \left(l + \frac{1}{2}\right)}, \quad \langle r^{-3} \rangle = \frac{Z^3}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)}. \end{aligned}$$

1.4. Распределение электронной плотности

Вероятность обнаружения электрона в nlm -состоянии (с энергией $\varepsilon = -\frac{Z^2}{2n^2}$, квадратом орбитального момента $\hbar^2 l(l+1)$ и z -компонентой орбитального момента $\hbar m$) в элементе объема $d\mathbf{r}$ определяется как

$$d\rho_{nlm}(\mathbf{r}) = |\phi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = R_{nl}^2(r) r^2 dr |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (1.45)$$

Интегрируя (1.45) по θ и φ (по всем направлениям \mathbf{r}), получим вероятность нахождения электрона внутри шарового слоя толщиной dr на расстоянии r от ядра

$$d\rho_{nl} = R_{nl}^2(r) r^2 dr = u_{nl}^2(r) dr. \quad (1.46)$$

1.4.1. Радиальная плотность вероятности

Зависимость $u_{nl}^2(r)$ для ряда nl -состояний представлена на рис. 1.2. Число узлов функции u_{nl}^2 равно n_r – радиальному квантовому числу, число максимумов равно $n_r + 1$. Анализ данных рис. 1.2, а также характера распределения плотности вероятности в потенциальных ямах $u_l(r)$ (см. рис. 1.1) позволяет сделать ряд общих выводов. Чем больше значение n , тем дальше от ядра расположены абсолютные максимумы плотности вероятности. Для состояний с одинаковым n , но разными l положения абсолютного максимума близки. Это позволяет говорить об электронных оболочках K, L, M, \dots и т. д. для $n = 1, 2, 3, \dots$ соответственно.

1.4.2. Угловая плотность вероятности

Вероятность того, что электрон находится на произвольном расстоянии от ядра внутри телесного угла $d\Omega$ в направлении θ, φ , определяется интегрированием в (1.45) по r от 0 до ∞ :

$$d\rho_{lm}(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (1.47)$$

Угловая плотность вероятности

$$\nu_{lm} = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = |\Theta_{lm}(\theta)|^2$$

не зависит от φ , т. е. обладает аксиальной симметрией. Для s -состояний $l = m = 0$ и $n_{00} = 1/4\pi$, что соответствует равной вероятности обнаружения s -электрона в любом месте сферической поверхности постоянного радиуса (рис. 1.3).

Для p -состояний $l = 1, m = 0, \pm 1$

$$\nu_{10} = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta, \quad \nu_{1\pm 1} = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta \quad (1.48)$$

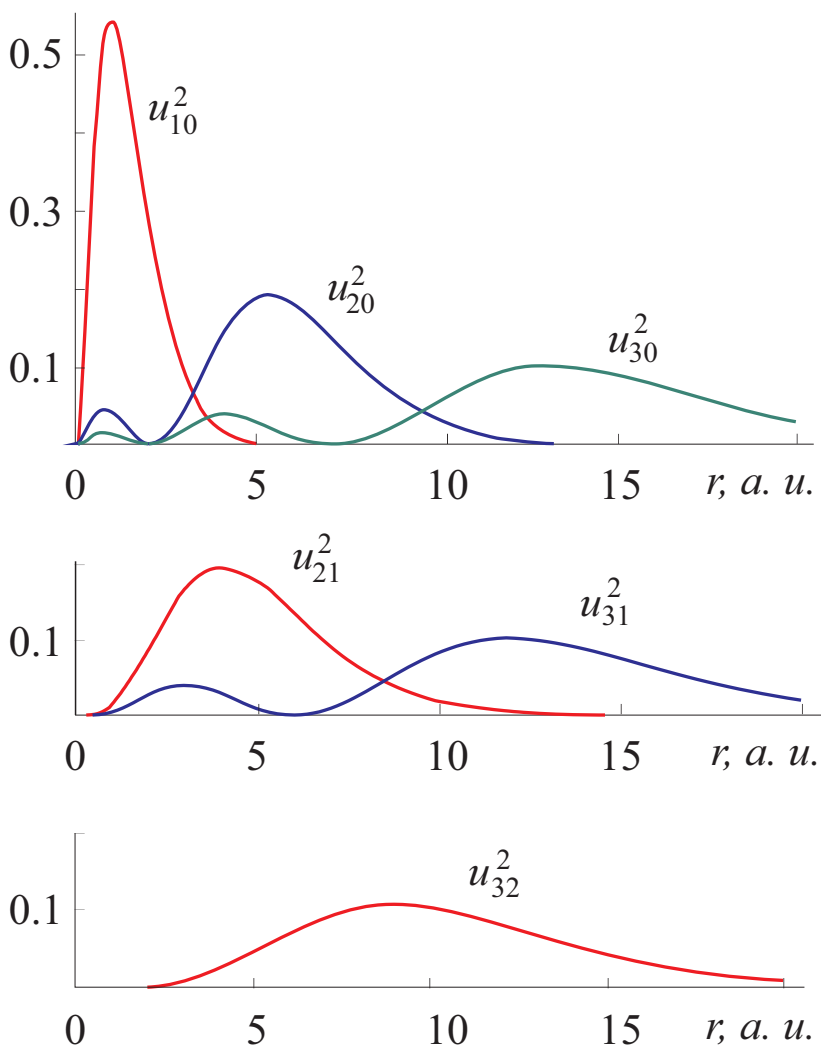


Рис. 1.2. Радиальная плотность вероятности u_{nl}^2 для ряда nl -состояний

(см. рис. 1.3). В состоянии с $m = 0$ максимумы распределения электронной плотности находятся вдоль оси z , тогда как для состояний с $m = \pm 1$ – в плоскости xy . Два токовых состояния $m = \pm 1$ отличаются направлением оси вращения. На практике часто вместо комплексных lm -состояний

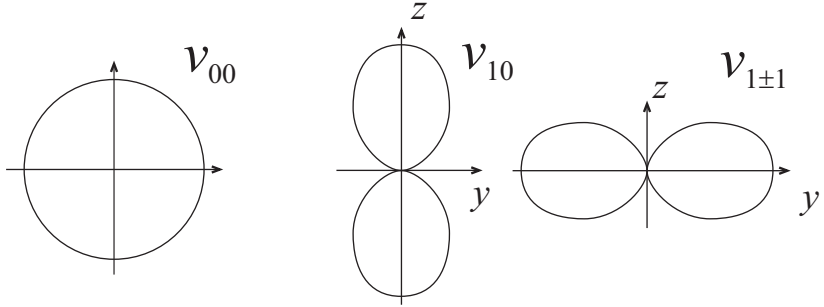


Рис. 1.3. Угловое распределение электронной плотности для s - и p -электронов (сечение плоскостью yz , схематически)

(токовых при $m \neq 0$) пользуются их вещественными ортонормированными комбинациями, описывающими нетокковые состояния. Так, вместо трех p -состояний Y_{1m} выбирают три комбинации $\phi_{p_x} \equiv p_x$, $\phi_{p_y} \equiv p_y$, $\phi_{p_z} \equiv p_z$:

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11} - Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}, \\ p_y &= -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}, \\ p_z &= Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}. \end{aligned} \quad (1.49)$$

Вместо пяти в общем случае токовых d -состояний Y_{2m} выбирают пять нетокковых комбинаций, или «кубических»

гармоник

$$\left. \begin{aligned} d_{z^2} = Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{2r^2}, \\ d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22} + Y_{2-2}) = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}, \end{aligned} \right\} e_g$$

$$\left. \begin{aligned} d_{yz} &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{21} + Y_{2-1}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \frac{yz}{r^2}, \\ d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2-1} - Y_{21}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \frac{xz}{r^2}, \\ d_{xy} &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{2-2} - Y_{22}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \frac{xy}{r^2}. \end{aligned} \right\} t_{2g} \quad (1.50)$$

Угловое распределение плотности вероятности в p_x - и p_y -состояниях совершенно аналогично p_z , но с заменой оси z на x или y соответственно. Для трех d_{yz} -, d_{xz} -, d_{xy} -состояний распределение плотности вероятности также подобно с соответствующей заменой $y \rightarrow z$, $z \rightarrow x$, $x \rightarrow y$. На рис. 1.4 приведены картины углового распределения плотности вероятности для e_g - и t_{2g} -функций.

1.5. Гибридные орбитали

Отметим, что поскольку энергия электрона в атоме водорода не зависит от l и m , то любые комбинации lm -функций при фиксированном n соответствуют одной и той же энергии. Среди таких комбинаций выделим так называемые sp^1 -, sp^2 - и sp^3 -«гибридные орбитали»:

– **sp^1 -гибридизация** (рис. 1.5a)

$$\varphi_{ns}, \varphi_{np_x}, \varphi_{np_y}, \varphi_{np_z} \rightarrow$$

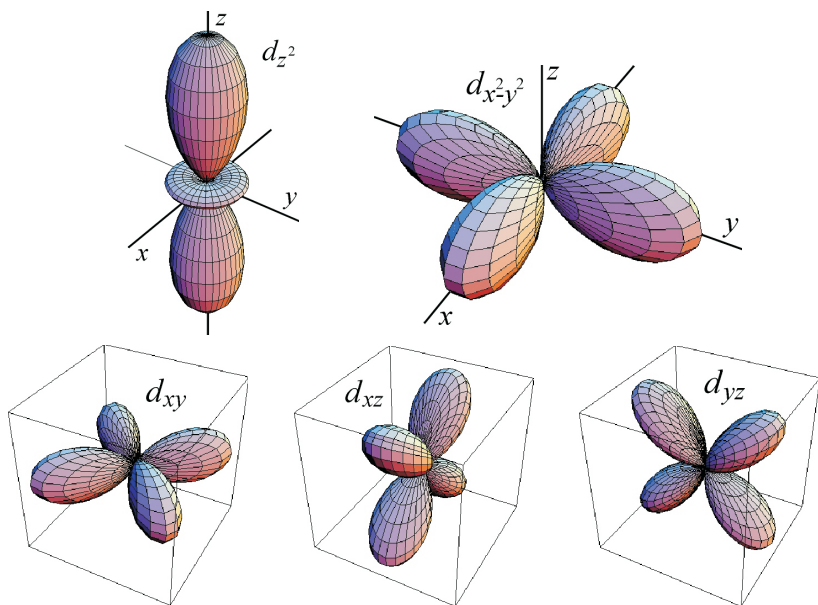


Рис. 1.4. Угловое распределение электронной плотности для e_g - и t_{2g} -электронов

$$\varphi_{\pm}(nsp_z) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{ns} + \varphi_{np_z}) , \quad \varphi_{np_x} , \quad \varphi_{np_y} \quad (1.51)$$

(аналогично для sp_x -, sp_y -гибридизации);
 – **sp^2 -гибридизация** (рис. 1.5b)

$$\varphi_{ns}, \varphi_{np_{x,y,z}} \rightarrow \begin{cases} \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_s + \sqrt{2} \varphi_{p_x}) , \\ \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\varphi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{p_x} + \sqrt{\frac{3}{2}} \varphi_{p_y} \right) , \\ \varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\varphi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{p_x} - \sqrt{\frac{3}{2}} \varphi_{p_y} \right) , \\ \varphi_4 = \varphi_{p_z} . \end{cases} \quad (1.52)$$

(sp^2 -гибридизация в плоскости xy);

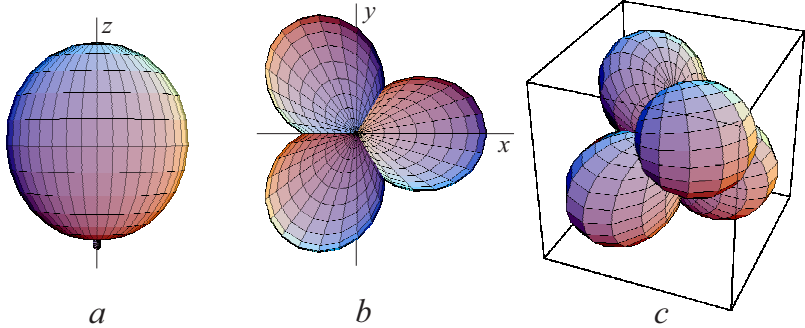


Рис. 1.5. Угловое распределение плотности вероятности в различных sp -гибридных орбиталях:

a – sp^1 -гибридизация; b – sp^2 -гибридизация (угол между максимумами равен 120°); c – sp^3 -гибридизация (угол между максимумами равен «тетраэдрическому» углу $109^\circ 28'$ – углу между осями C_3 в кубе: $\sin \frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{3}{2}}$)

– sp^3 -гибридизация (рис. 1.5с)

$$\varphi_{ns}, \varphi_{np_{x,y,z}} \rightarrow \begin{cases} \varphi_1 = \frac{1}{2} (\varphi_s + \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z}), \\ \varphi_2 = \frac{1}{2} (\varphi_s + \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z}), \\ \varphi_3 = \frac{1}{2} (\varphi_s - \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z}), \\ \varphi_4 = \frac{1}{2} (\varphi_s - \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z}). \end{cases} \quad (1.53)$$

На рис. 1.5 представлена картина углового распределения плотности вероятности в различных sp -гибридных орбиталях. Особенностью sp -гибридных орбиталей является резкая однонаправленность максимума в распределении электронной плотности.

1.6. Спин электрона и релятивистские эффекты

1.6.1. Сложение орбитального и спинового моментов количества движения электрона

С учетом спина $s = 1/2$ волновую функцию электрона в атоме водорода можно представить как $\psi_{nlsm\mu}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\chi_{\frac{1}{2}\mu}$, где $\chi_{\frac{1}{2}\mu}$ – спиновая функция, а $\mu = \pm \frac{1}{2}$ – проекция спина. При повороте системы координат спинор $\chi_{\frac{1}{2}\mu}$ преобразуется по спинорному неприводимому представлению $D^{(\frac{1}{2})}$ группы вращений. Две спиновые функции $\chi_{\frac{1}{2}\mu}$, соответствующие проекции $\mu = +\frac{1}{2}$ и $\mu = -\frac{1}{2}$, часто обозначают как $|\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\rangle$, или α и β соответственно. Функции $\phi_{nlsm\mu}$ являются собственными для операторов $\hat{\mathbf{I}}^2, \hat{\mathbf{s}}^2, \hat{\mathbf{I}}_z, \hat{\mathbf{s}}_z$ и описывают состояние с определенными значениями орбитального и спинового моментов и их

проекциями на выделенную ось z . Складывая орбитальный и спиновый моменты в полный момент количества движения электрона: $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}$, представим волновую функцию электрона в lsj -представлении как

$$\psi_{nlsjM}(\mathbf{r}) = \sum_{m+\mu=M} \begin{bmatrix} l & s & j \\ m & \mu & M \end{bmatrix} \psi_{nls m \mu}(\mathbf{r}), \quad (1.54)$$

где $\begin{bmatrix} l & s & j \\ m & \mu & M \end{bmatrix}$ – коэффициенты Клебша – Гордана, или коэффициенты векторного сложения моментов. С учетом $s = \frac{1}{2}$ и $j = l \pm \frac{1}{2}$ имеем:

$$\begin{bmatrix} l & \frac{1}{2} & l \pm \frac{1}{2} \\ m & \mu & M \end{bmatrix} = \pm \sqrt{\frac{l \pm M + \frac{1}{2}}{2l + 1}}, \quad (\mu = +\frac{1}{2});$$

$$\begin{bmatrix} l & \frac{1}{2} & l \pm \frac{1}{2} \\ m & \mu & M \end{bmatrix} = \sqrt{\frac{l \mp M + \frac{1}{2}}{2l + 1}}, \quad (\mu = -\frac{1}{2}).$$

Функции $\psi_{nlsjM}(\mathbf{r})$ являются собственными для операторов $\hat{\mathbf{l}}^2, \hat{\mathbf{s}}^2, \hat{\mathbf{j}}^2, \hat{\mathbf{j}}_z$ и описывают состояние с определенными значениями полного момента $j = l \pm \frac{1}{2}$ и его проекции.

1.6.2. Релятивистские эффекты. Тонкая структура

Тонкая структура спектральных линий атома водорода была открыта А. Майкельсоном еще в 1887 г., когда он установил, что головная линия серии Бальмера представляет собой дублет. Впервые учет релятивистских эффектов для атома водорода был проделан Зоммерфельдом в 1916 г. в рамках «старой» теории Бора атома водорода.

Речь шла об учете классической релятивистской поправки к кинетической энергии:

$$V_{class} = -\frac{p^4}{8m^3c^2} = -\frac{(E - V)^2}{2mc^2}, \quad (1.55)$$

получаемой в разложении релятивистской энергии электрона $E = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}$ в ряд по отношению $(v/c)^2$: $E = mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \dots$. В результате была получена релятивистская поправка к энергии электрона – первая формула тонкой структуры. В атомных единицах

$$\Delta E_{nl} = -\frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} \left(\frac{1}{l+1} - \frac{3}{4n} \right), \quad (1.56)$$

где $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ – постоянная тонкой структуры. Под тонкой структурой уровня с главным квантовым числом $n=2$ Зоммерфельд понимал расщепление уровней $2s$ и $2p$. Однако позже было показано, что последовательный учет классической релятивистской поправки (Шредингер, Клейн и Гордон) приводит к поправке к энергии электрона атома водорода вида

$$\Delta E_{nl} = -\frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right). \quad (1.57)$$

После открытия спина электрона (Паули, Уленбек и Гаудсмит, 1925) было показано (Гейзенберг и Иордан, Дарвин) и обосновано в рамках релятивистской квантовой механики в 1928 г. П. А. М. Дираком¹ существование двух дополнительных релятивистских поправок к движению электрона в электрическом поле – поправки Дарвина

$$V_D = -\frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V(\mathbf{r}) \quad (1.58)$$

¹Дирак П. А. М. Релятивистское волновое уравнение электрона // Успехи физических наук. 1979. Т. 129, вып. 4. С. 681–691.

и так называемого спин-орбитального взаимодействия

$$V_{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot [(\boldsymbol{\nabla} V(\mathbf{r})) \times \mathbf{p}]) . \quad (1.59)$$

Для атома водорода с учетом $V(\mathbf{r}) = V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ эти поправки сводятся к

$$V_D = \frac{\pi Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2} \delta(\mathbf{r}) \quad (1.60)$$

и

$$V_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} (\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{l}}) = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} (\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{l}}) \quad (1.61)$$

соответственно. С учетом всех трех релятивистских эффектов формула тонкой структуры приобретает окончательный вид:

$$\Delta E_{nl} = -\frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) , \quad (1.62)$$

что фактически свелось к замене орбитального квантового числа l в (1.57) на квантовое число полного момента $j = l \pm \frac{1}{2}$, которое при фиксированном n принимает n различных значений. Система n nj -уровней формирует тонкую структуру уровня с главным квантовым числом n . На рис. 1.6 представлена тонкая структура уровня с $n=2$. Расщепление тонкой структуры для этого уровня $E(2p_{3/2}) - E(2p_{1/2}) = \alpha^2/32 = 0.365 \text{ см}^{-1} (\approx 11 \text{ ГГц}, 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}, 2.74 \text{ см})$. Удивительно, но эта величина совпадает с величиной «тонкого» $2s$ - $2p$ -расщепления Зоммерфельда, поскольку $l+1$ принимает такие же значения 1 и 2, что и $j+1/2$.

Лэмб и Ризерфорд (W. Lamb, R. Retherford, 1947) методом радиоспектроскопии обнаружили сдвиг ($1.058 \text{ ГГц} \approx$

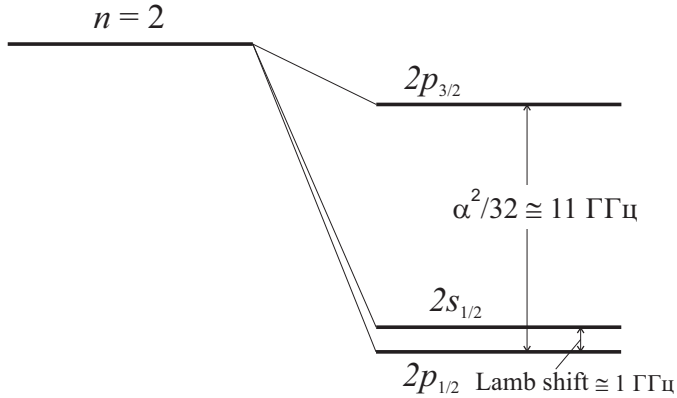


Рис. 1.6. Тонкая структура уровня с $n = 2$ в атоме водорода

$\approx 0.036 \text{ см}^{-1}$) уровня $2s_{1/2}$ относительно уровня $2p_{1/2}$ (лэмбовский сдвиг), объясняемый испусканием и поглощением связанным электроном виртуальных фотонов, что приводит к изменению эффективной массы электрона и возникновению у него аномального магнитного момента, а также возможности виртуального рождения и аннигиляции в вакууме электронно-позитронных пар – поляризации вакуума, что искажает кулоновский потенциал ядра на расстояниях порядка комптоновской длины волны электрона ($\sim 4 \cdot 10^{-11} \text{ см}$). Полуклассическая оценка лэмбовского сдвига для уровня $2s_{1/2}$ в атоме водорода $\delta E = \frac{\alpha^3}{6\pi} \ln \frac{1}{\pi\alpha}$ (атомные единицы), что соответствует $\approx 1 \text{ ГГц}$.

В 1928 г. было найдено точное решение уравнения Дирака с кулоновским полем (Дарвин, Гордон) и получена формула для энергетических уровней (атомные единицы)

$$E = \frac{1}{\alpha^2} \left[1 + \left(\frac{\alpha}{n_r + \gamma_D} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (1.63)$$

где $\gamma_D = \sqrt{(j + 1/2)^2 - \alpha^2}$.

Глава 2

Теория свободного многоэлектронного атома

2.1. Модель эффективного центрального поля

Гамильтониан свободного многоэлектронного атома имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Z e^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N a(r_i) \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i, \quad (2.1)$$

где первая часть представляет собой сумму кинетических энергий и потенциальных энергий взаимодействия электронов с ядром; третье слагаемое (\hat{V}_{ee}) – электростатическое взаимодействие электронов между собой; последнее слагаемое (\hat{V}_{so}) – спин-орбитальное взаимодействие.

Даже для простейшего двухэлектронного атома Не уравнение Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$ не допускает аналитического решения, что связано с наличием в (2.1) двухчастичного взаимодействия \hat{V}_{ee} .

В основе модельного описания атома лежит приближение *эффективного центрального поля*, в котором предполагается, что электростатическое взаимодействие электронов \hat{V}_{ee} может быть представлено как

$$\hat{V}_{ee} = \hat{V}_{ee}^c + \hat{V}_{ee}^{nc}, \quad (2.2)$$

где

$$\hat{V}_{ee}^c = \sum_{i=1}^N u_i(r_i), \quad (2.3)$$

а $u_i(r_i)$ есть энергия взаимодействия i -го электрона с некоторым эффективным центральным полем, образуемым остальными электронами. Тогда полный гамильтониан атома можно свести к

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{ee}^{nc} + \hat{V}_{so}, \quad (2.4)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \sum_{i=1}^N \hat{h}(i), \\ \hat{h}(i) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + u_{eff}(r_i), \\ u_{eff}(r_i) &= -\frac{Ze^2}{r_i} + u(r_i), \end{aligned} \quad (2.5)$$

и $\hat{h}(i)$ – гамильтониан электрона, движущегося в центральном поле $u_{eff}(r_i)$, образуемом ядром и всеми остальными электронами. В дальнейшем выбираем \hat{H}_0 за гамильтониан нулевого приближения, а \hat{V}_{ee}^{nc} и \hat{V}_{so} учитываем по теории возмущений.

Гамильтониан \hat{H}_0 представляет собой оператор энергии системы N невзаимодействующих электронов. Его собственные функции и собственные значения находятся как произведения собственных функций и суммы собственных значений одноэлектронного гамильтониана

$$\begin{aligned} \hat{h} \varphi_a &= \varepsilon_a \varphi_a, \\ \psi &= \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \dots, \quad E = \varepsilon_a + \varepsilon_b + \dots \end{aligned} \quad (2.6)$$

(a, b, \dots – наборы одноэлектронных квантовых чисел). Многоэлектронные волновые функции должны быть антисимметричными по отношению к перестановке любых двух электронов, поэтому от обычных произведений одноэлектронных функций нужно перейти к соответствующим детерминантам Слэйтера

$$\psi \rightarrow \psi^{(A)} = \hat{A} \psi, \quad (2.7)$$

где \hat{A} – оператор антисимметризации

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_k (-1)^{\varphi_k} P_k, \quad (2.8)$$

\hat{P}_k – оператор одной из $N!$ перестановок в системе N частиц, $(-1)^{\varphi_k} = \pm 1$ – четность перестановки \hat{P}_k . Оператор \hat{A} является проекционным оператором, удовлетворяющим условию $\hat{A}^2 = \hat{A}$. Отметим, что процедура антисимметризации оставляет функцию $\psi^{(A)}$ собственной функцией \hat{H}_0 с собственным значением E (т. е. ψ и $\psi^{(A)}$ удовлетворяют одному и тому же уравнению Шредингера: $\hat{H}_0 \psi = E \psi$). Кроме того, переход к $\psi^{(A)}$ позволяет автоматически учесть принцип Паули: *два электрона не могут занимать одно и то же одноэлектронное состояние.*

2.2. Решение одноэлектронного уравнения

При движении электрона в любом центральном поле сохраняется момент количества движения, допускается разделение угловых и радиальных переменных, поэтому аналогично атому водорода одноэлектронная волновая функция $\phi(\mathbf{r})$ может быть представлена в виде

$$\phi_{nlm\mu}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2}\mu}, \quad (2.9)$$

т. е. произведения радиальной, угловой (орбитальной) и спиновой функции (разделение спиновых и пространственных переменных возможно в силу бесспинового характера гамильтониана \hat{h}).

Радиальная функция $R_{nl}(r)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} R_{nl} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - u_l(r)] R_{nl} = 0, \quad (2.10)$$

где

$$u_l(r) = u_{eff}(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \quad (2.11)$$

Обычно решения этого уравнения представляют в виде комбинаций *слэтеровских* ($R(r) \propto r^{k-1} \exp(-\xi r)$) или *гауссовских* ($R(r) \propto r^k \exp(-\alpha r^2)$) функций, где ξ и α – параметры. По аналогии с атомом водорода вводят n – главное квантовое число, которое формально различает решения с одинаковым орбитальным квантовым числом. Эффективный одноэлектронный потенциал в многоэлектронном атоме не является кулоновским, что приводит к снятию кулоновского вырождения, т. е. появлению зависимости одноэлектронной энергии от орбитального квантового числа l . В этом случае главное квантовое число n нумерует группы n близких энергетических уровней с квантовым числом l , принимающим значения $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. Величина соответствующего расщепления служит характеристикой отклонения эффективного потенциала от кулоновского. Особенно важной эта величина является для валентных электронов, для которых она регулирует степень гибридизации. Так, для углерода C $E_{2p} - E_{2s} \approx 4 \text{ эВ}$ и степень $2s-2p$ гибридизации оказывается высокой в отличие от кислорода O , для которого $E_{2p} - E_{2s} \approx 20 \text{ эВ}$ и степень $2s-2p$ гибридизации пренебрежимо мала.

2.3. Классификация атомных состояний

Распределение электронов по состояниям с определенными n и l задает *электронную конфигурацию атома*: $\kappa = 1s^2 2s^2 2p^2 \dots$. Электроны с одинаковыми n принято разделять на K -оболочки ($n = 1$), L -оболочки ($n = 2$), M -оболочки ($n = 3$), N -, O -, P -оболочки ($n = 4, 5, 6$) соответственно.

Электроны с одинаковыми nl образуют конфигурацию эквивалентных электронов, или nl -оболочку. При этом принцип Паули ограничивает максимальное число электронов в состояниях с определенными nl величиной $N_l = 2(2l + 1)$ – «электронной емкостью» nl -оболочки. Конфигурация основного состояния атома определяется максимальным заполнением nl -состояний в порядке возрастания их энергий.

Энергия конфигурации $\kappa = 1s^2 2s^2 2p^2 \dots n_i l_i^{N_i} \dots$ в нулевом приближении определяется как

$$E_\kappa = \sum_{n_i l_i} N_{n_i l_i} \varepsilon_{n_i l_i}. \quad (2.12)$$

Уровень энергии конфигураций с незаполненными оболочками вырожден, причем кратность вырождения может достигать очень больших величин: 20 для np^3 , 252 для nd^5 , 3432 для nf^7 , что соответствует максимальным значениям для np^N -, nd^N -, nf^N -конфигураций. Для классификации возможных состояний атома с определенной конфигурацией нужно учесть, что оператор \hat{H}_0 коммутирует с операторами $\hat{\mathbf{L}}^2$, \hat{L}_z , $\hat{\mathbf{S}}^2$, \hat{S}_z , $\hat{\mathbf{J}}^2$, \hat{J}_z , где

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{l}}_i, \quad \hat{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{s}}_i, \quad \hat{\mathbf{J}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{j}}_i \quad (2.13)$$

соответственно орбитальный, спиновый и полный моменты количества движения атома. Следовательно, собствен-

ные функции \hat{H}_0 могут быть выбраны как собственные функции операторов $\hat{\mathbf{L}}^2$, \hat{L}_z , $\hat{\mathbf{S}}^2$, \hat{S}_z (LS -связь, или связь Рассел – Саундерса) – $\psi_{\kappa LSM_L M_S}$, или как собственные функции операторов $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{S}}^2$, $\hat{\mathbf{J}}^2$, \hat{J}_z (LSJ -связь) –

$$\psi_{\kappa LSJM_J} = \sum_{M_L M_S} \begin{bmatrix} L & S & J \\ M_L & M_S & M_J \end{bmatrix} \psi_{\kappa LSM_L M_S}. \quad (2.14)$$

Функции $\psi_{\kappa LSM_L M_S}$ образуют базис произведения неприводимых представлений $D^{(L)} \times D^{(S)}$ группы трехмерных вращений. Функции LSJ -связи $\psi_{\kappa LSJM_J}$ образуют базис неприводимого представления $D^{(J)}$ группы вращений.

Для свободного атома без учета спин-орбитального взаимодействия каждый уровень энергии в соответствии с теоремой Вигнера будет характеризоваться определенными значениями L и S , причем энергия не будет зависеть от проекций моментов M_L и M_S . Такие уровни называют *термами* и обозначают ^{2S+1}L (или S -, P -, D -, F -термы при $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ соответственно). С каждым ^{2S+1}L -термом связано $(2L+1)(2S+1)$ состояний, описываемых LS -функциями $\psi_{\kappa LSM_L M_S}$. Число $(2S+1)$ называют спиновой мультиплетностью термина, $(2L+1)$ – орбитальной мультиплетностью: $(2L+1)(2S+1)$ – полная кратность вырождения термина. Термы называют синглетными, дублетными, триплетными... в соответствии со значением спиновой мультиплетности.

Для двухэлектронной конфигурации $n_1 l_1^1 n_2 l_2^1$ LS -функции имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_{\kappa LSM_L M_S} = \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ \mu_1 \mu_2}} \begin{bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & M_L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S \\ \mu_1 & \mu_2 & M_S \end{bmatrix} \times \\ \times \phi_{n_1 l_1 m_1 \mu_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{n_2 l_2 m_2 \mu_2}(\mathbf{r}_2), \end{aligned} \quad (2.15)$$

причем если в общем случае такую функцию нужно дополнительно антисимметризовать, то для конфигурации nl^2 эквивалентных электронов $\psi_{\neq LSM_L M_S}$ функция будет автоматически антисимметричной при четном значении суммы $L + S$ и симметричной в противном случае. Этот факт является следствием свойства симметрии коэффициентов Клебша – Гордана

$$\begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{bmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j} \begin{bmatrix} j_2 & j_1 & j \\ m_2 & m_1 & m \end{bmatrix}. \quad (2.16)$$

Таким образом, для nl^2 -конфигураций принцип Паули допускает термы ^{2S+1}L только с четным значением суммы $L + S$: $^1S^-$, $^1D^-$, 3P -термы для конфигурации np^2 ; $^1S^-$, $^1D^-$, $^1G^-$, $^3P^-$, 3F -термы для конфигурации nd^2 и т. д.

Волновые функции конфигурации nl^N можно построить, если известны волновые функции конфигурации nl^{N-1} , по правилу

$$\begin{aligned} \psi_{LSM_L M_S}(nl^N) &= \sum_{S_1 L_1} \sum_{M_{S_1} M_{L_1} \mu_1 \mu} G_{S_1 L_1}^{SL}(nl^N) (-1)^{N-i} \times \\ &\times \begin{bmatrix} L_1 & l & L \\ M_{L_1} & m & M_L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_1 & \frac{1}{2} & S \\ M_{S_1} & \mu & M_S \end{bmatrix} \times \\ &\times \psi_{L_1 S_1 M_{L_1} M_{S_1}}(nl^{N-1}) \phi_{nl \frac{1}{2} m \mu}(\mathbf{r}_i), \end{aligned} \quad (2.17)$$

где $G_{S_1 L_1}^{SL}(nl^N)$ – так называемые генеалогические коэффициенты. Величины $|G_{S_1 L_1}^{SL}(nl^N)|^2$ определяют статвес терма $^{2S_1+1}L_1$ исходной конфигурации nl^{N-1} в образовании терма ^{2S+1}L конфигурации nl^N .

Среди термов конфигурации nl^N при $N > 2$ могут встречаться одинаковые термы, что требует введения дополнительных квантовых чисел. Рака предложил классифицировать одинаковые термы по *старшинству*, вводя

квантовое число *сеньорити* ν (*seniority number*). Число ν указывает конфигурацию nl^ν , в которой терм ^{2S+1}L появляется впервые в том смысле, что он не может быть получен из какого-либо терма конфигурации $nl^{\nu-2}$ добавлением «замкнутой» пары nl^2 ($L = 0, S = 0$). Число *сеньорити* указывается слева внизу у символа терма ^{2S+1}L . Так, для конфигурации nd^3 имеем термы $^2_1D, ^2_3P, ^2_3D, ^2_3G, ^2_3H, ^2_3F, ^4_3P, ^4_3F$, причем один из термов 2D «порождается» термом 2D конфигурации nd^1 (2_1D), второй – 2_3D , как и все остальные, появляется впервые в конфигурации nd^3 .

2.4. Электростатическое взаимодействие при LS -связи

Оператор электростатического взаимодействия электронов \hat{V}_{ee} коммутирует с операторами $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z$, так что в соответствии с теоремой Вигнера – Экарта матрица \hat{V}_{ee} на базисе $\psi_{LSM_LM_S}$ -функций приобретает довольно простой вид:

$$\left\langle \kappa L S M_L M_S \left| \hat{V}_{ee} \right| \kappa' L' S' M_{L'} M_{S'} \right\rangle = \Delta_{LS}(\kappa \kappa') \delta_{LL'} \delta_{SS'}. \quad (2.18)$$

Недиагональность \hat{V}_{ee} по κ свидетельствует о возможности смешивания различных конфигураций при строгом учете межэлектронного отталкивания. В одноконфигурационном приближении величины $\Delta_{LS}(\kappa \kappa')$ определяют энергии состояний с определенными L и S – ^{2S+1}L -термов. С каждым термом связано $(2L+1)(2S+1)$ состояний, различающихся значениями M_L и M_S , но имеющих одну и ту же энергию.

Используя для \hat{V}_{ee} стандартное мультипольное разложение (см. ниже (2.48)), выразим энергетические параметры $\Delta_{LS}(\kappa \kappa')$ через параметры Слэйтера – Кондона – ради-

альные интегралы двух видов:

$$F^k = e^2 \int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} R_{n_1 l_1}(r_1) R_{n_2 l_2}(r_2) R_{n'_1 l'_1}(r_1) R_{n'_2 l'_2}(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2, \quad (2.19)$$

$$G^k = e^2 \int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} R_{n_1 l_1}(r_1) R_{n_2 l_2}(r_2) R_{n'_1 l'_1}(r_2) R_{n'_2 l'_2}(r_1) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2, \quad (2.20)$$

т. е. кулоновский и обменный соответственно.

Для конфигураций эквивалентных электронов эти интегралы совпадают, так что

$$\Delta_{LS} (nl^N) = \sum_k f_k F^k, \quad (2.21)$$

где

$$F^k \equiv G^k = e^2 \iint \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} R_{nl}^2(r_1) R_{nl}^2(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2, \quad (2.22)$$

$$f_k = \frac{1}{2} (l \| C^k \| l)^2 \left\{ \frac{1}{2L+1} \sum_{L'} \left| U_{SL:SL'}^{(k)} \right|^2 - \frac{N}{2l+1} \right\}, \quad (2.23)$$

причем $U_{SL:SL'}^{(k)}$ – спектроскопический коэффициент Рака, $(l \| C^k \| l)$ – приведенный матричный элемент тензорной гармоники.

Индекс k указывает на «мультипольность» соответствующего слагаемого и принимает значения: $k = 0, 2, \dots, 2l$. Заметим, что слагаемое с $k=0$ («монопольное» взаимодействие) определяется вкладом V_{ee}^c

и, естественно, не зависит от L, S , и дает общий для всех термов данной конфигурации сдвиг энергии, причем

$$f_0 = \frac{N(N-1)}{2}. \quad (2.24)$$

Для конфигурации np^2 энергии разрешенных термов $^1S, ^1D, ^3P$ будут (рис. 2.1)

$$\begin{aligned} E(^1S) &= F^0 + \frac{10}{25}F^2, \\ E(^1D) &= F^0 + \frac{1}{25}F^2, \\ E(^3P) &= F^0 - \frac{5}{25}F^2. \end{aligned} \quad (2.25)$$

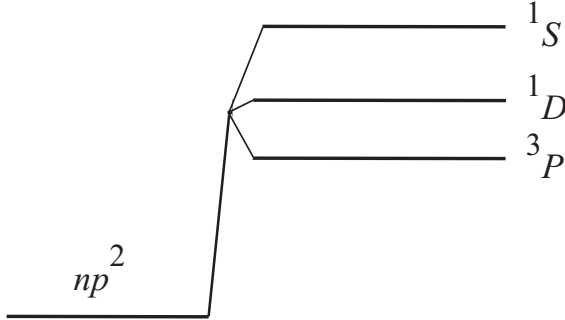


Рис. 2.1. Структура термов конфигурации np^2

Для конфигураций nd^N вместо параметров F^k часто используют параметры F_k :

$$F_0 \equiv F^0, \quad F_2 \equiv \frac{1}{49}F^2, \quad F_4 \equiv \frac{1}{441}F^4 \quad (2.26)$$

или *параметры Рака* A, B, C :

$$A = F_0 - 49F_4, \quad B = F_2 - 5F_4, \quad C = 35F_4. \quad (2.27)$$

Например, для конфигурации nd^2 имеем (рис. 2.2):

$$\begin{aligned}
 E(^1S) &= A + 14B + 7C, \\
 E(^1D) &= A - 3B + 2C, \\
 E(^1G) &= A + 4B + 2C, \\
 E(^3P) &= A + 7B, \\
 E(^3F) &= A - 8B.
 \end{aligned}
 \tag{2.28}$$

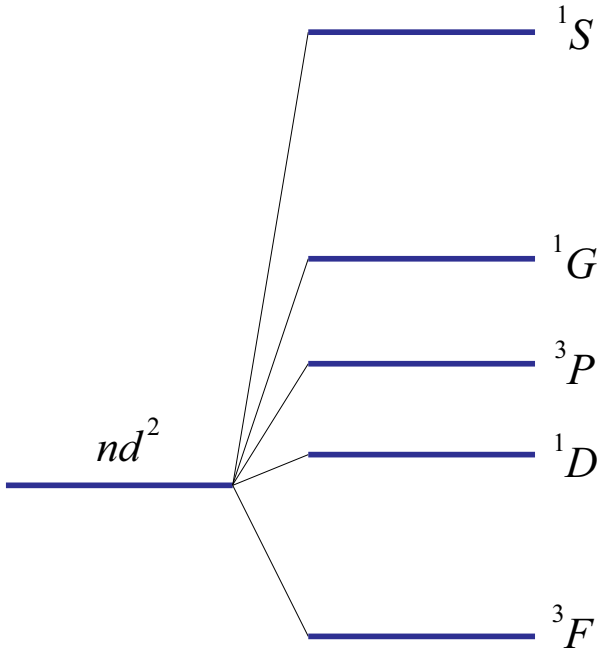


Рис. 2.2. Структура термов конфигурации nd^2 (без учета вклада параметра A)

Для $3d$ -ионов: $B \approx 700 \div 1000 \text{ см}^{-1}$, $C/B \approx 4 \div 5$.
Пример конфигураций np^2 и nd^2 является прекрасной иллюстрацией

люстрацией *правила Хунда*, которое гласит, что наименьшую энергию в данной конфигурации имеет терм с максимальным S и максимальным при этом значением L . Объяснение этого эмпирического правила связано с действием обменного взаимодействия, приводящего к понижению энергии состояний с параллельными спинами максимально возможного (с учетом принципа Паули) числа электронов. Принцип Паули в этом случае обеспечивает максимальное удаление электронов с параллельными спинами друг от друга, а значит, и понижение энергии отталкивания. Качественно правило Хунда легко объяснить, если учесть, что в соответствии с принципом Паули электроны с одинаковой проекцией спина («параллельные спины») и орбитального момента в среднем находятся дальше друг от друга, чем электроны с противоположной проекцией спина («антипараллельные спины») и различными проекциями орбитального момента. Электростатическое отталкивание электронов, а значит, и энергия, в первом («хундовском») случае меньше. Волновая функция хундовского терма полностью симметрична по спиновым координатам и полностью антисимметрична по орбитальным координатам.

В энергию терма часто вводят эмпирическую *поправку Триса*: $\Delta_L = \alpha L(L + 1)$, где константа α не превышает величин порядка 100 см^{-1} . Происхождение поправки Триса связывают либо со взаимодействием «орбита – орбита», либо с межконфигурационным взаимодействием.

Для оценки параметра F^0 внутриатомного «монополь-монопольного» взаимодействия часто используют простое соотношение

$$F^0 \approx I - A,$$

где I – ионизационный потенциал, A – электроотрицательность соответственно.

На практике часто возникает необходимость исполь-

зования двухэлектронных интегралов электростатического отталкивания $\langle \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_3(\mathbf{r}_1)\phi_4(\mathbf{r}_2) \rangle \langle \phi_1\phi_2 || \phi_3\phi_4 \rangle$, которые можно выразить через параметры Слэтера – Кондона. Так, для p -электронов в декартовом («нетоковом») базисе

$$\langle p_x p_x || p_x p_x \rangle = F^0 + \frac{4}{25} F^2,$$

$$\langle p_x p_y || p_x p_y \rangle = F^0 - \frac{2}{25} F^2, \quad \langle p_x p_x || p_y p_y \rangle = \frac{3}{25} F^2.$$

В $|1m\rangle$ -, или «токовом», базисе для «плоских» орбиталей ($m = \pm 1$):

$$\langle m_1 m_2 || m_1 m_2 \rangle = F^0 + \frac{1}{25} F^2, \quad \langle \pm 1 \mp 1 || \mp 1 \pm \rangle = \frac{6}{25} F^2.$$

Для d -электронов матрица электростатического отталкивания на «нетоковом» базисе представлена в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Матричные элементы внутриатомного обмена для nd -электронов

Орбиталь	$3z^2 - r^2$	$x^2 - y^2$	yz	xz	xy
$3z^2 - r^2$	0	4B+C	B+C	B+C	4B+C
$x^2 - y^2$	4B+C	0	3B+C	3B+C	C
yz	B+C	3B+C	0	3B+C	3B+C
xz	B+C	3B+C	3B+C	0	3B+C
xy	4B+C	C	3B+C	3B+C	0

2.5. Спин-орбитальное взаимодействие при LS -связи

Оператор спин-орбитального взаимодействия в атоме имеет стандартный вид:

$$\hat{V}_{so} = \sum_i a(r_i) (\hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i), \quad (2.29)$$

где радиальная функция имеет вид:

$$a(r) = -\frac{e\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial u_{\text{eff}}}{\partial r}.$$

На базисе $|SLM_S M_L\rangle$ -функций конфигурации эквивалентных электронов оператор \hat{V}_{so} может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} \langle nl^N S M_S L M_L | \hat{V}_{so} | nl^N S' M_{S'} L' M_{L'} \rangle &= \lambda_{SL;S'L'}^{(11)} \sum_q (-1)^q \times \\ &\times (-1)^{S-M_S} \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_S & q & M_{S'} \end{pmatrix} \times \\ &\times (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} L & 1 & L' \\ -M_L & -q & M_{L'} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

С учетом спин-орбитального взаимодействия \hat{V}_{so} числа S, L, M_S, M_L перестают, строго говоря, быть «хорошими» квантовыми числами, поскольку \hat{V}_{so} не коммутирует с $\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{S}_z, \hat{L}_z$. Интегралом движения остается только полный момент $\hat{\mathbf{J}}$ и его проекция. Удобной схемой анализа \hat{V}_{so} является SLJ -схема. В пределах одной многоэлектронной конфигурации матрица оператора \hat{V}_{so} может быть представлена как

$$\langle \varkappa SLJM_J | V_{so} | \varkappa' S' L' J' M_{J'} \rangle = A_{SL;S'L'}^{(J)}(\varkappa) \delta_{JJ'} \delta_{M_J M_{J'}}, \quad (2.31)$$

причем для конфигурации эквивалентных электронов nl^N

$$\begin{aligned} A_{SL;S'L'}^{(J)}(nl^N) &= (-1)^{S'+L+J} \zeta_{nl} \sqrt{l(l+1)(2l+1)} \times \\ &\times V_{SL;S'L'}^{(11)} \left\{ \begin{matrix} S & L & J \\ L' & S' & 1 \end{matrix} \right\}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

где $\left\{ \begin{smallmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{smallmatrix} \right\}$ – $6j$ символ, $V_{SL:S'L'}^{(11)}$ – спектроскопический коэффициент Рака, а

$$\zeta_{nl} = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) a(r) r^2 dr = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) \left(-\frac{e\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial u_{\text{eff}}}{\partial r} \right) r^2 dr \quad (2.33)$$

есть одноэлектронная константа спин-орбитального взаимодействия.

В модели эффективных зарядов

$$\begin{aligned} \zeta_{nl} &= \frac{\alpha^2 m e^4}{2} \frac{Z_{\text{eff}}^4}{\hbar^2 n^3 l(l+1)(l+\frac{1}{2})} = \\ &= 1.4 \cdot 10^{-2} Z_{\text{eff}}^4 \quad (3d\text{-электроны}) \\ &= 6.1 \cdot 10^{-3} Z_{\text{eff}}^4 \quad (4d\text{-электроны}) \end{aligned} \quad (\text{см}^{-1}). \quad (2.34)$$

Для редкоземельных ионов ($4f^N$ -оболочка) широко используется полуэмпирическая формула

$$\zeta_{4f} = \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2 a_0^3} \frac{(Z - \sigma)^4}{n^3 l(l+1)(2l+1)S}, \quad (2.35)$$

где $l = 3$, $n = 4$, Z – атомное число редкоземельного иона, $\sigma \sim 30 \div 38$ – константа экранирования.

Спин-орбитальное взаимодействие приводит как к расщеплению термов, так и к так называемому LS -смешиванию, или взаимодействию различных термов ^{2S+1}L и $^{2S'+1}L'$ (при $|S - S'| \leq 1$, $|L - L'| \leq 1$). Именно этот последний эффект «портит» квантовые числа L и S . Так, с учетом LS -смешивания волновая функция основного мультиплета $^8S_{7/2}$ иона Gd^{3+} приобретает примесь $^6P_{7/2}$ - и $^6D_{7/2}$ -мультиплетов

$$| [^8S]_{7/2} \rangle = 0.987 | ^8S_{7/2} \rangle + 0.162 | ^6P_{7/2} \rangle + 0.012 | ^6D_{7/2} \rangle. \quad (2.36)$$

В пренебрежении LS -смешиванием оператор \hat{V}_{so} для определенного ^{2S+1}L -терма может быть заменен на эквивалентный ему²

$$\hat{V}_{so}^{eff} = \lambda(LS) (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) , \quad (2.37)$$

где

$$\begin{aligned} \lambda(LS) &= \frac{2A_{SL:SL}^{(J)}(nl^N)}{[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]} = \\ &= \zeta_{nl} \left[\frac{l(l+1)(2l+1)}{L(L+1)(2L+1)S(S+1)(2S+1)} \right]^{\frac{1}{2}} V_{SL:SL}^{(11)} \end{aligned} \quad (2.38)$$

есть константа спин-орбитальной связи.

Представляя

$$\hat{V}_{so}^{eff} = \frac{\lambda}{2} [\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2] , \quad (2.39)$$

видим, что его собственные значения на базисе $SLJM$ -функций

$$\Delta E_{so}(SLJ) = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (2.40)$$

зависят от J , что приводит к *мультиплетному расщеплению* – зависимости энергии мультиплетов $^{2S+1}L_J$ от J . Формула мультиплетного расщепления (2.40) позволяет легко сформулировать *правило интервалов Ланде*:

$$\Delta E_{so}(J) - \Delta E_{so}(J-1) = \lambda J . \quad (2.41)$$

Наименьшую энергию имеет $^{2S+1}L_J$ -мультиплет с максимальным $J = L + S$ при $\lambda < 0$ и минимальным $J = |L - S|$

²Матрицы истинного оператора \hat{V}_{so} и эквивалентного оператора \hat{V}_{so}^{eff} на базисе $SLJM$ -функций с фиксированными S и L совпадают.

при $\lambda > 0$ («третье» правило Хунда). Расстояние между «крайними» SLJ -мультиплетами

$$\Delta E_{so}(J_{max}) - \Delta E_{so}(J_{min}) = \begin{cases} \lambda S(2L+1), & L \geq S; \\ \lambda L(2S+1), & L \leq S. \end{cases} \quad (2.42)$$

Спин-орбитальное взаимодействие не смещает «центра тяжести» мультиплетов, поскольку

$$\sum_J (2J+1) \Delta E_{so}(LSJ) = 0. \quad (2.43)$$

На рис. 2.3 для иллюстрации представлена картина мультиплетного расщепления для хундовского (нижнего по энергии) терма 7F конфигурации $4f^8$ (ион Tb^{3+}), а на рис. 2.4 показаны энергетические спектры ${}^{2S+1}L_J$ -мультиплетов для всего ряда трехвалентных редкоземельных ионов.

2.6. Спин-спиновые взаимодействия в атомах

Спин-спиновые магнитные взаимодействия в атоме включают дипольный и контактный вклады:

$$\hat{H}_{SS} = 4\mu_B^2 \left[\left\{ \frac{(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2)}{r_{12}^3} - \frac{(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^5} \right\} - \frac{8\pi}{3} (\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2) \delta(\mathbf{r}_{12}) \right]. \quad (2.44)$$

В неприводимой тензорной форме дипольное слагаемое можно представить как

$$\hat{H}_{SS}^{dip} = -\frac{4\sqrt{6}\mu_B^2}{r_{12}^3} ([\mathbf{s}_1 \times \mathbf{s}_2]^2 \cdot C^2(\mathbf{r}_{12})), \quad (2.45)$$

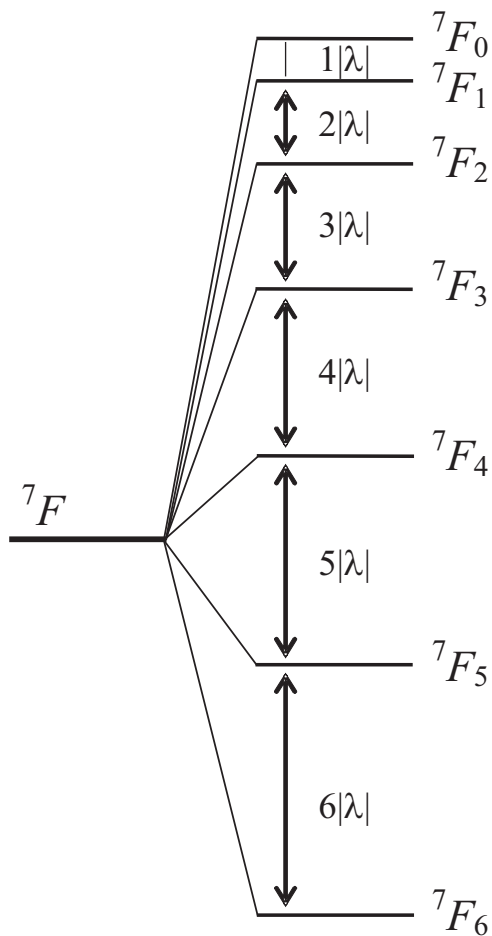
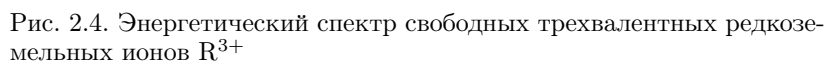


Рис. 2.3. Мультиплетное расщепление для хундовского термина 7F конфигурации $4f^8$



а на базисе $|LSM_L M_S\rangle$ -функций его можно заменить эквивалентным оператором

$$\begin{aligned}\hat{H}_{SS}^{dip} &= \rho(\hat{V}^2(S)\cdot)\hat{V}^2(L) = \\ &= -\rho\left\{(\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}})^2 + \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}) - \frac{1}{3}L(L+1)S(S+1)\right\}. \quad (2.46)\end{aligned}$$

2.7. Самосогласованное поле.

Метод Хартри – Фока

Эффективное поле, действующее на электрон со стороны ядра и остальных электронов, в силу эквивалентности электронов носит самосогласованный характер. Особенно четко и просто это проявляется в методе Хартри (1928), в котором энергия взаимодействия электрона с остальными электронами имеет классический вид

$$\begin{aligned}V(\mathbf{r}) &= \sum_j^{occup}{}' \int \frac{\rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \\ &= \sum_j^{occup}{}' \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (2.47)\end{aligned}$$

где суммирование ведется по всем занятым состояниям, кроме состояния выделенного электрона. Используя формулу мультипольного разложения

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{r_{>}^k}{r_{>}^{k+1}} C_q^{k*}(\mathbf{r}) C_q^k(\mathbf{r}') \quad (2.48)$$

($r_{<}$, $r_{>}$ – меньшее или большее из r и r') и выделяя слагаемое с $k = 0$, получаем после интегрирования в (2.47)

по углам центрально-симметричный вклад в поле на выделенном электроны, что для u_{eff} окончательно дает

$$u_{eff}(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \sum_j^{зан} \left\{ \frac{1}{r} \int_0^r R_j^2(r') r'^2 dr' + \int_r^\infty R_j^2(r') r' dr' \right\}. \quad (2.49)$$

Уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + u_{eff}(r) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

с эффективным полем u_{eff} вида (2.49) при $i \neq j$ носит название уравнения Хартри. Это уравнение может быть получено из вариационного принципа с пробной многоэлектронной функцией, представляющей собой обычное произведение одноэлектронных функций

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N). \quad (2.51)$$

Другими словами, метод Хартри, строго говоря, не учитывает требования антисимметричности $\psi(1, 2, \dots, N)$, а значит, и принцип Паули. Выбор пробной волновой функции в виде детерминанта Слэтера $\psi_A(1, 2, \dots, N)$ и применение вариационного принципа (Фок, 1931) приводит вместо (2.50) к системе уравнений Хартри–Фока (ХФ):

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1} \right) \psi_i(\mathbf{r}_1) + \\ & + \sum_j^{occup} \int \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \left(1 - \hat{P}_{12} \right) \psi_j(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 = \\ & = E_i \psi_i(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (2.52)$$

Одноэлектронные функции $\psi(r)$ в этих уравнениях включают и спиновую часть, а интегрирование по \mathbf{r}_2 предполагает интегрирование и в спиновом пространстве. В связи с этим отметим, что так называемое обменное слагаемое (член с P_{12}), отличающее систему (2.52) от обычных уравнений Хартри, появляется только в случае одинаковых спиновых i - и j -состояний (как говорят, в случае «параллельных спинов» двух электронов).

Решение уравнений ХФ, вообще говоря, не сводится к функциям типа (2.9). Строгое решение может быть получено для атомов с замкнутыми (полностью заполненными) электронными оболочками, где эффективное поле сферически симметрично. Для атомов с незаполненными оболочками обычно используется приближение, в котором в уравнениях ХФ фигурирует усредненная центрально-симметричная часть потенциала (*ограниченный метод ХФ*).

Несмотря на то, что современные вычислительные методы и мощные ЭВМ позволяют решить обычные уравнения ХФ, на практике часто используют упрощенный метод Хартри – Фока – Слэйтера (ХФС), в котором обменный член уравнений ХФ

$$- \sum_j^{\text{occup}} \int \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (2.53)$$

приближенно заменяется локальным потенциалом

$$V_{ex}(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_1) = -\frac{3}{2} \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r_1) \right]^{\frac{1}{3}} \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (2.54)$$

где $\rho(r_1) = \sum_j^{\text{зан}} R_j^2(r_1)$ – радиальная электронная плотность. Переход к V_{ex} в форме (2.54) является строгим в

модели свободного электронного газа. На практике широкое распространение получил так называемый X_α -метод, в котором обменный потенциал (2.54) выбирается в форме

$$V_{X_\alpha} = -9\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.55)$$

с параметром $\alpha = 2/3 \div 1$.

Решение уравнений в различных вариантах метода самосогласованного поля (ССП) проводится методом последовательных приближений, в котором при решении уравнения для данного электрона состояния остальных электронов (и их распределение по $nlm\mu$ -состояниям) считаются известными, например, на первом этапе – водородоподобными. Полученное решение затем используется для уточнения состояний остальных электронов и создаваемого ими потенциала. Процедура самосогласования повторяется до получения требуемой точности.

Одним из важнейших модельных приближений в рассмотренных методах СПП является выбор многоэлектронной функции в виде произведения одноэлектронных функций, соответствующих вполне определенной конфигурации. Фактически это одноэлектронный подход, основанный на предположении о независимом движении различных электронов.

Выход за рамки метода ХФ связывают с учетом так называемых корреляций в движении электронов. Под энергией корреляции понимают разность истинной энергии системы и энергии, полученной в методе ХФ:

$$\Delta E_{\text{кор}} = E - E_{\text{ХФ}}.$$

Один из вариантов учета корреляции состоит в отказе от полного разделения переменных в многоэлектронной

функции $\psi_A(1, 2, \dots, N)$ и явном учете зависимости пробной функции от величин типа $\mathbf{r}_{ik} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k$, $r_i - r_k$ и т. п.

Другой вариант – многоконфигурационное приближение, в котором пробная функция выбирается в виде линейной комбинации одноконфигурационных $\psi_\kappa(1, 2, \dots, N)$ -функций

$$\psi_A(1, 2, \dots, N) = \sum_{\kappa} A_{\kappa} \psi_{\kappa}(1, 2, \dots, N). \quad (2.56)$$

Для иллюстрации возможностей различных приближенных методов учета электростатического взаимодействия электронов атома в табл. 2.2 приведены результаты расчета энергии основного состояния атома гелия.

Обратим внимание на ряд моментов:

1. Метод Хартри и метод Хартри – Фока для конфигурации $1s^2$ атома гелия эквивалентны (электроны имеют противоположные направления спинов и орбитальная функция симметрична).

2. В основе расширенного метода ХФ лежит предположение об описании пространственного движения электронов различными орбитальными функциями.

3. Введение простейшего корреляционного фактора $(1 + pr_{12})$ в функцию $\psi(1, 2)$ позволяет учесть около 70 % корреляционной энергии:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{кор}} &= E_{\text{экср}} - E_{\text{ХФ}} = -2.904 - (-2.682) = \\ &= -0.042 \text{ а. е.} = 1.14 \text{ эВ.} \end{aligned}$$

Положительный знак константы p приводит к тому, что вероятность нахождения электронов на большом расстоянии друг от друга становится больше вероятности их нахождения вблизи друг друга. Появление такого своеобразного «отталкивания» электронов с антипараллельными спинами и есть результат учета корреляции. Для элек-

Таблица 2.2. Расчет энергии основного состояния ($1s^2$) атома гелия различными методами ($S = \langle \varphi | \varphi' \rangle$ – интеграл перекрывания)

Метод	Пробная орбитальная функция $\psi_{1s^2}(1, 2)$ и значения варьируемых параметров	Энергия, а. е.
ТВ	$\varphi_{1s}(1, Z = 2) \varphi_{1s}(2, Z = 2)$	-2.750
Варьирование эффективного заряда ядра	$\varphi_{1s}(1, Z_{eff}) \varphi_{1s}(2, Z_{eff})$, $Z_{eff} = Z - 5/16 \approx 1.69$	-2.848
Метод ХФ	$\varphi(1) \varphi(2)$	-2.862
Метод ХФ (расширенный)	$\frac{\varphi(1) \varphi'(2) + \varphi'(1) \varphi(2)}{\sqrt{2(1 + S)}}$ $\varphi = \varphi_{1s}(1, Z_1), \varphi' = \varphi_{1s}(1, Z_2),$ $Z_1 = 2.183, Z_2 = 1.189.$	-2.876
Учет корреляций	а) $C(1 + pr_{12}) e^{-\frac{Z(r_1+r_2)}{a_0}},$ $p = 0.364, Z = 1.849;$	-2.891
	б) $C(1 + pr_{12} + q(r_1 - r_2)) e^{-\frac{Z(r_1+r_2)}{a_0}},$ $p = 0.30, q = 0.13, Z = 1.816$	-2.902
Экспериментальное значение		-2.904

тронов с параллельными спинами частичный учет корреляции происходит уже в модели ХФ просто как следствие учета принципа Паули.

2.8. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Все элементы были подразделены Менделеевым по их физико-химическим свойствам на 7 периодов. Эта классификация с учетом новых элементов сохраняется и в настоящее время. В ее основе находится характер заполнения одноэлектронных nl -состояний.

Атомы *инертных газов* (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), имеющие внешнюю, полностью заполненную оболочку ($n = 2 \div 6$ соответственно), занимают особое место в таблице Менделеева. К ним традиционно относят и атом He с конфигурацией $1s^2$. Все эти элементы обладают наибольшей устойчивостью, большими потенциалами ионизации. Атомы инертных газов являются «родоначальниками» $2 \div 7$ периодов таблицы Менделеева (атом водорода образует 1-й период).

Щелочные элементы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) имеют один ns -электрон ($n = 2 \div 7$) сверх устойчивой конфигурации инертного газа. Эти атомы обладают малыми потенциалами ионизации и являются неустойчивыми относительно образования катионов.

Щелочноземельные элементы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) имеют два ns -электрона ($n = 2 \div 7$) сверх заполненной оболочки инертного газа, а Zn, Cd, Hg имеют два ns -электрона ($n = 4 \div 6$) сверх заполненных оболочек, включающих, кроме оболочки «инертного газа», еще и nd^{10} -оболочку ($n = 3 \div 5$ соответственно).

Атомы *благородных металлов* (Cu, Ag, Au) являются «левыми соседями» Zn, Cd, Hg, соответственно, имея электронную конфигурацию с одним ns -электроном сверх

оболочки $\kappa_0 nd^{10}$ (κ_0 – конфигурация инертного газа).

Элементы с p -валентными электронами имеют незаполненную np -оболочку ($n = 2 \div 6$) сверх заполненных оболочек:

np^1 : B, Al, Ga, In, Tl – элементы III группы;

np^2 : C, Si, Ge, Sn, Pb – элементы IV группы,

np^3 : N, P, As, Sb, Bi – элементы V группы;

np^4 : O, S, Se, Te, Po – элементы VI группы;

np^5 : F, Cl, Br, I, At – элементы VII группы (*галогиды*).

«Правильный» порядок заполнения одноэлектронных nl -состояний (регулярное возрастание n и l) при образовании основной конфигурации атома в таблице Менделеева неоднократно нарушается, начиная с калия, где происходит заполнение $4s$ -состояний, минуя пустую $3d$ -оболочку. В четвертом («аргоновом») периоде $3d$ -оболочка начинает заполняться у скандия Sc – первого из элементов «группы железа» (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). В пятом («криптоновом») периоде $4d$ -оболочка начинает заполняться у иттрия (Y) – первого из элементов «группы палладия» (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd). В шестом («ксеноновом») периоде $5d$ -оболочка начинает заполняться у лантана (La), однако у следующих за ним элементов (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), образующих «группу редкоземельных элементов» (или «лантанидов»), заполняется $4f$ -оболочка. Дальнейшее заполнение $5d$ -оболочки возобновляется у гафния (Hf) – «правого соседа» лютеция (Lu), начинающего «группу платины» (Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt). $6d$ - и $6f$ -оболочки начинают заполняться у актиния (Ac) и протактиния (Pa), соответственно являющихся родоначальниками «группы актинидов» (Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lw).

Все элементы с незаполненными nd - или nf -оболочками относят к элементам «промежуточных групп», или «переходным элементам». Для этих эле-

ментов характерна ярко выраженная нерегулярность заполнения оболочек, связанная с повышением роли межэлектронного взаимодействия при возрастании орбитального квантового числа l .

Действительно, энергии конфигураций nl^N и $nl^{N-1}n'l'$ можно представить как

$$E(nl^N) = N\varepsilon_{nl} + \frac{1}{2}N(N-1)U_{nl:nl}, \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned} E(nl^{N-1}n'l') &= (N-1)\varepsilon_{nl} + \varepsilon_{n'l'} + \\ &+ \frac{1}{2}(N-1)(N-2)U_{nl:nl} + (N-1)U_{nl:n'l'}, \end{aligned} \quad (2.58)$$

где ε_{nl} , $\varepsilon_{n'l'}$ — одноэлектронные энергии, а $U_{nl:nl}$ и $U_{nl:n'l'}$ представляют величины кулоновского взаимодействия двух nl -электронов, а также nl - и $n'l'$ -электронов соответственно.

Разность энергий

$$E(nl^N) - E(nl^{N-1}n'l') = \varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n'l'} + (N-1)(U_{nl:nl} - U_{nl:n'l'}) \quad (2.59)$$

будет положительной (т. е. конфигурация nl^N лежит выше, чем $nl^{N-1}n'l'$) при

$$U_{nl:nl} - U_{nl:n'l'} > \frac{\varepsilon_{n'l'} - \varepsilon_{nl}}{(N-1)}. \quad (2.60)$$

В переходных элементах, как правило, наблюдается конкуренция энергий nd (nf)-электронов и $n's$ -электронов, другими словами, $\varepsilon_s \sim \varepsilon_{d(f)}$, но U_{dd} (U_{ff}) обычно много больше U_{ds} (U_{fs}). Таким образом, заполнение $d(f)$ -состояний может стать невыгодным из-за сильного возрастания энергии межэлектронного отталкивания.

Радиусы главных максимумов радиальной плотности электронов на отдельных орбиталях атомов и ионов, орбитальные радиусы r_l зависят от положения элемента в

Периодической системе Менделеева. Наиболее характерной чертой этой зависимости является резкое уменьшение орбитального радиуса нейтральных атомов от начала к концу каждого периода: в начале периода находится щелочной элемент с максимальным радиусом, а в конце периода – инертный газ с минимальным радиусом. Это отражает уменьшение размеров внешней электронной оболочки при увеличении заряда ядра, сменяющееся скачкообразным увеличением радиуса при появлении электронного состояния с новым главным квантовым числом и переходом к следующему периоду. Размер одной и той же электронной подоболочки свободного атома мало зависит от числа электронов, заселяющих ее. Так, орбитальные радиусы V^{2+} и V^{3+} , Mn^{2+} и Mn^{4+} , Eu^{2+} и Eu^{3+} близки друг к другу. Расстояния от ядра до максимума электронной плотности внешней орбитали атома или иона определяют атомный или ионный радиусы. Радиус иона весьма сильно зависит от его заряда. Для катиона с ростом заряда он заметно уменьшается. Так, для Mn^{2+} он равен 0.97 (координационное число $z = 6$), для Mn^{4+} – 0.68 ($z = 6$), для Mn^{6+} – 0.41 ($z = 4$) и Mn^{2+} – 0.40 Å ($z = 4$). Эффективные ионные радиусы переходных элементов IV периода³ представлены на графиках рис. 2.5.

Потенциал ионизации атома или иона определяется как работа, которая требуется для отрыва электрона от атома или иона и удаления его на бесконечно большое расстояние. По абсолютной величине он равен, очевидно, потенциальной энергии отрываемого электрона, но имеет обратный знак. Поэтому потенциал ионизации является количественной характеристикой энергии (прочности) связи

³ Урусов В. С., Еремин Н. Н. Кристаллохимия : (крат. курс). М. : Изд-во Моск. гос. ун-та, 2004. Ч. 1 [Электронный ресурс]. URL: <http://cryst.geol.msu.ru/courses/crchem/part1.pdf> (дата обращения: 10.10.2017).

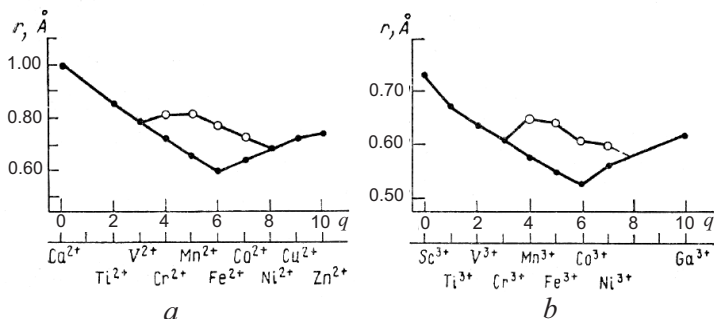


Рис. 2.5. Эффективные ионные радиусы переходных элементов IV периода:

a – двухвалентных; b – трехвалентных; q – число d -электронов. Пустые кружки относятся к высокоспиновому состоянию иона

электрона с атомным остовом. При отрыве от атома первого, второго, ..., i -электрона говорят о первом (I_1), втором (I_2), ..., i -потенциалах ионизации (I_i). Неравенства $I_1 < I_2 < \dots < I_i$ очевидны, так как требуется больше энергии, чтобы удалить электрон от частицы с зарядом $+i$, чем с зарядом $+(i-1)$.

Кроме нейтральных атомов и положительно заряженных ионов, могут существовать и устойчивые отрицательно заряженные ионы.

Энергия, которая требуется, чтобы оторвать электрон от такого отрицательного иона, называется сродством к электрону (*affinity*, F). Она характеризует энергию связи электрона с нейтральным атомом. По величине F значительно меньше I_1 . Ни один атом не обладает сродством ко второму и тем более к третьему электрону, т. е. в свободном состоянии многозарядные анионы типа O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} , P^{3-} и т. п. не существуют, ибо ионы O^- , S^- , N^- , P^- , ... не способны присоединить один, а тем более два дополнительных электрона: теоретические значения F для них отрицательны. Однако в электростатическом поле, кото-

рое «сжимает» анион, т. е. стабилизирует все его орбитали, включая и самые внешние, это становится возможным.

Величина орбитальной электроотрицательности χ определяет способность атома или иона удерживать электрон в своей оболочке: чем больше χ , тем более электроотрицательной является атомная частица и тем легче она образует отрицательно заряженный ион. Для случая нейтрального атома $\chi(1) = (1/2)(I_1 + F)$, где I_1 – первый потенциал ионизации, F – сродство к электрону. Такое определение электроотрицательности было впервые введено Р. Маллиkenом в 1934 г.

Переходные ионы с незаполненными d - и f -оболочками (группа железа, лантаниды, актиниды) могут иметь разную (переменную) валентность, например, $\text{Mn}^{2+,3+,4+}$, $\text{Fe}^{2+,3+,4+}$, $\text{Cu}^{1+,2+,3+}$, $\text{Ce}^{3+,4+}$, $\text{U}^{4+,6+}$.

Отметим, что некоторые элементы, например Tl, Pb и Bi, могут проявлять в соединениях две различные валентности, например Bi^{3+} и Bi^{5+} , пропуская «промежуточную» валентность Bi^{4+} (*valence skipping effect*). Неустойчивость валентных состояний Tl^{2+} , Pb^{3+} , Bi^{4+} можно связать с особой устойчивостью «соседних» конфигураций $6s^0$ и $6s^2$. В соединениях, в которых формально должна фигурировать «запретная» промежуточная валентность, например Bi^{4+} в BaBiO_3 , наблюдается диспропорционирование типа $\text{Bi}^{4+} + \text{Bi}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+}$ или $\text{Bi}^{4+\delta} + \text{Bi}^{4-\delta}$. В настоящее время имеются многочисленные указания на диспропорционирование типа $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ в CaFeO_3 и SrFeO_3 , $2\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+} + \text{Cu}^{1+}$ в высокотемпературных сверхпроводниках на основе купратов типа $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ в манганитах типа LaMnO_3 и др. В некоторых случаях марганец проявляет явное предпочтение к валентности $2+$ и $4+$, так ионы Mn^{2+} и Mn^{4+} , но не Mn^{3+} , экспериментально обнаружены в MgO : Mn и CaO : Mn.

Глава 3

Теория кристаллического поля

3.1. Общие свойства КП. Гамильтониан КП

В теории кристаллического поля полагается, что влияние кристаллической решетки на выделенный атом (ион) сводится к действию некоторого неоднородного электрического поля, взаимодействие с которым описывается энергией

$$V_{cf} = \sum_{i=1}^N V_{cf}(\mathbf{r}_i), \quad (3.1)$$

или гамильтонианом КП. Естественно, что V_{cf} должен быть инвариантом группы локальной точечной симметрии, т. е. не должен изменяться при всех преобразованиях (простые и инверсионные повороты) симметрии, оставляющих выделенный ион на месте.

КП нарушает сферическую симметрию, характерную для свободного атома, вследствие чего многоэлектронные атомные состояния, строго говоря, уже нельзя характеризовать квантовыми числами орбитального L или полного момента J .

Оператор V_{cf} (3.1) является бесспиновым, следовательно, КП непосредственно не влияет на спиновые движения, т. е. квантовые числа S и M_S остаются «хорошими» и для атома в кристалле. Однако этот вывод справедлив до учета спин-орбитального взаимодействия, приводящего к воздействию КП и на спиновые состояния.

В общем случае в соответствии с теоремой Вигнера уровни энергии атома в кристалле классифицируют-

ся по неприводимым представлениям $D^{(\Gamma)}$ группы локальной точечной симметрии, что заменяет классификацию по неприводимым представлениям $D^{(L)}$ или $D^{(J)}$ группы вращений в случае свободного атома. Вследствие этого Γ можно условно назвать квазимоментом. Волновые функции атома в кристалле должны образовывать базис неприводимого представления $D^{(\Gamma)} - \psi_{\Gamma\mu}$ (μ – индекс строки представления, или проекция квазимомента).

В табл. 3.1 представлены обозначения (Бете и Малликена) и некоторые свойства неприводимых представлений двойной группы куба, а в табл. 3.2 – «таблица умножения» неприводимых представлений двойной группы куба.

Таблица 3.1. Обозначения и некоторые свойства неприводимых представлений двойной группы куба, $[\Gamma]$ – размерность представления, $j(\Gamma)$ – так называемый квазимомент

Бете	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Малликен	A_1	A_2	E	T_1	T_2	$E_{1/2}$	$E_{5/2}$	G
$[\Gamma]$	1	1	2	3	3	2	2	4
$j(\Gamma)$	0	1	2	1	2	1/2	1/2	3/2

Отметим, что классификация уровней ионов с четным числом электронов (S, L, J – целые) в КП проводится по обычным представлениям ($\Gamma_1 \div \Gamma_5$ в случае O_h): кратность вырождения уровней в КП не превышает в этом случае 3. Классификация уровней ионов с нечетным числом электронов (S, J – полуцелые!), называемых крамерсовыми ионами, проводится по двузначным представлениям ($\Gamma_5 \div \Gamma_8$ в случае O_h): кратность вырождения уровней в КП в этом случае не превышает 4, но не может быть менее 2 даже в низкосимметричном КП. Последнее утверждение составляет суть *теоремы Крамерса*.

Потенциальную энергию $V_{cf}(\mathbf{r})$ удобно представить в

Таблица 3.2. Таблица умножения неприводимых представлений двойной группы куба. Для удобства использованы обозначения 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 для неприводимых представлений $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$ соответственно. Штрих указывает на антисимметричный квадрат. Двойной чертой выделены двузначные представления

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Γ_1	1	2	3	4	5	6	7	8
Γ_2	2	1	3	5	4	7	6	8
Γ_3	3	3	$1+2'+3$	$4+5$	$4+5$	8	8	$6+7+8$
Γ_4	4	5	$4+5$	$1+3+4'+5$	$2+3+4+5$	$6+8$	$7+8$	$6+7+2 \cdot 8$
Γ_5	5	4	$4+5$	$2+3+4+5$	$1+3+4'+5$	$7+8$	$6+8$	$6+7+2 \cdot 8$
Γ_6	6	7	8	$6+8$	$7+8$	$1'+4$	$2+5$	$3+4+5$
Γ_7	7	6	8	$7+8$	$6+8$	$2+5$	$1'+4$	$3+4+5$
Γ_8	8	8	$6+7+8$	$6+7+2 \cdot 8$	$6+7+2 \cdot 8$	$3+4+5$	$3+4+5$	$1'+2+3'+2 \cdot 4+2 \cdot 5+5'$

виде разложения по сферическим гармоникам:

$$V_{cf}(\mathbf{r}) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_{kq}^*(r) r^k C_q^k(\theta, \varphi). \quad (3.2)$$

Если учесть, что

$$Q_q^k = r^k C_q^k(\theta, \varphi) \quad (3.3)$$

представляет собой оператор k -го мультипольного электрического момента электрона (для удобства положено $e = 1$), то (3.2) примет вид

$$V_{cf}(\mathbf{r}) = \sum_{kq} B_{kq}^* Q_q^k \quad (3.4)$$

или обычного мультипольного разложения с величинами B_{kq} , имеющими смысл обобщенных градиентов потенциала k -го порядка (в частности, B_{2q} – неприводимые компоненты тензора градиента электрического поля (ГЭП)).

Естественно, что в разложение (3.2) гамильтониана КП входят только те гармоники или их линейные комбинации, которые являются инвариантами группы локальной точечной симметрии. Инвариантные комбинации из гармоник C_q^k могут быть построены только в том случае, когда в разложении неприводимого представления $D^{(k)}$ группы вращений по неприводимым представлениям группы локальной точечной симметрии встретится тождественное представление. Так, для группы O_h

$$\begin{aligned} D^{(0)} &= A_1 \equiv \Gamma_1, \quad D^{(1)} = T_1 \equiv \Gamma_4, \\ D^{(2)} &= E + T_2 \equiv \Gamma_3 + \Gamma_5, \\ D^{(3)} &= A_2 + T_1 + T_2 \equiv \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5, \\ D^{(4)} &= A_1 + E + T_1 + T_2 \equiv \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5, \end{aligned}$$

поэтому в V_{cf} войдут слагаемые с $k = 0, 4, 6, \dots$, причем

$$\begin{aligned} V_{cf} &= B_{00}(r) + B_{40}(r) r^4 \times \\ &\times \left[C_0^4(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^4(\theta, \varphi) + C_{-4}^4(\theta, \varphi)) \right] + (k = 6, 8, \dots), \end{aligned} \quad (3.5)$$

если $O_z \parallel C_4$, или

$$\begin{aligned} V_{cf} &= B_{00}(r) + B_{40}(r) r^4 \times \\ &\times \left[C_0^4(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{10}{7}} (C_3^4(\theta, \varphi) - C_{-3}^4(\theta, \varphi)) \right] + (k = 6, 8, \dots), \end{aligned} \quad (3.6)$$

если $O_z \parallel C_3$ (естественно, что параметры B_{40} в том и другом случае различаются).

В целом учет симметрии позволяет существенно уменьшить число слагаемых в мультипольном разложении (3.2).

Гамильтониан многоэлектронного атома в кристаллическом поле представим как

$$\hat{H} = \hat{H}_{add} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{so} + \hat{V}_{cf}, \quad (3.7)$$

причем в \hat{H}_{add} включена и «аддитивная» часть межэлектронного взаимодействия.

В теории КП различают несколько вариантов учета \hat{V}_{cf} , так называемых схем КП, различающихся выбором базисных волновых функций и построением ТВ.

В схеме *слабого КП* гамильтониан атома (3.7) записывают в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{cf}, \quad (3.8)$$

и в качестве функций нулевого приближения выбираются СФ атомного гамильтониана $\hat{H}_0 = \hat{H}_{add} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{so}$ ($SLJM$ -функции), а оператор \hat{V}_{cf} учитывается по ТВ. Эта схема удобна при $V_{cf} \ll V_{ee}, V_{so}$.

В схеме *среднего поля* гамильтониан атома записывают в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{cf} + \hat{V}_{so}, \quad (3.9)$$

и в качестве базисных функций выбираются СФ атомного гамильтониана $\hat{H}'_0 = \hat{H}_{add} + \hat{V}_{ee}$ ($SLM_S M_L$ -функции), а операторы \hat{V}_{cf} и \hat{V}_{so} учитываются по ТВ. Эта схема удобна при $V_{so} \ll V_{cf} \ll V_{ee}$.

В схеме *сильного поля* влияние КП учитывается уже на одноэлектронном уровне. Одноэлектронные ВФ ищутся при этом как СФ гамильтониана

$$\hat{h}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + u_{eff}(r) + V_{cf}(\mathbf{r}), \quad (3.10)$$

\hat{V}_{ee} и \hat{V}_{so} учитываются затем по ТВ. Эта схема удобна при $V_{cf} \gg V_{ee}, V_{so}$.

3.2. Электростатическая модель КП

В модели точечных зарядов (МТЗ) окружение выделенного иона в кристалле рассматривается как решетка из точечных зарядов $Z_n|e|$. В этом случае

$$V_{cf}^{pcm}(\mathbf{r}) = - \sum_n \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}|}, \quad (3.11)$$

где \mathbf{R}_n – радиус-вектор иона с зарядом $Z_n e$.

Используя формулу мультипольного разложения

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{kq} \frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} C_q^{k*}(\mathbf{r}_1) C_q^k(\mathbf{r}_2), \quad (3.12)$$

где $r_{<}(r_{>})$ – меньшее (большее) из r_1, r_2 и приближение $r \leq R_n$, в котором пренебрегается эффектами «выхода» электрона за пределы ближайшего кристаллического окружения, получим для величин $B_{kq}(r)$ в мультипольном разложении $V_{cf}(\mathbf{r})$ (3.2)

$$B_{kq} = - \sum_n \frac{Z_n e^2}{R_n^{k+1}} C_q^k(\theta_n, \varphi_n) = \sum_n b_{kq}(\mathbf{R}_n). \quad (3.13)$$

Обратим внимание на два важных свойства величин B_{kq} :

а) они не зависят от r и могут быть легко рассчитаны при известных параметрах решетки и величинах Z_n , или валентностях ионов;

б) представляют собой аддитивную сумму независимых вкладов отдельных ионов окружения $b_{kq}(\mathbf{R}_n) \sim C_q^k(\mathbf{R}_n) R_n^{-(k+1)}$.

Последнее обстоятельство заложено в основу полуэмпирической *модели суперпозиции*, широко используемой в теории КП. В этой модели предполагается, что

$$B_{kq} = b_k \sum_n \frac{C_q^k(\mathbf{R}_n)}{R_n^{t_n}}, \quad (3.14)$$

а параметры b_k , t_n подбираются из условия наилучшего совпадения теории с экспериментом.

Ионы решетки, окружающие выделенный ион, могут иметь отличные от нуля электрические мультипольные моменты, которые будут приводить к дополнительным вкладам в КП.

Рассмотрим обычное электростатическое взаимодействие между электронами выделенного иона (i) и иона решетки в узле R_n (j)

$$V = \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3.15)$$

Используя формулу мультипольного разложения

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} &= \sum_{kq} \sum_{k'q'} \frac{e^2 r_i^k r_j^{k'}}{R_n^{k+k'+1}} (-1)^k \begin{pmatrix} k & k' & K \\ q & q' & Q \end{pmatrix} \times \\ &\times \left[\frac{(2K+1)!}{(2k)! (2k')!} \right]^{\frac{1}{2}} C_q^k(\mathbf{r}_i) C_{q'}^{k'}(\mathbf{r}_j) C_Q^K(\mathbf{R}_n), \end{aligned} \quad (3.16)$$

справедливую при $r_i, r_j \leq R_n$, и вводя средний электрический мультипольный момент n -иона

$$\bar{Q}_{q'}^{k'}(n) = \left\langle \sum_{j=1}^N r_j^{k'} C_{q'}^{k'}(\theta_j, \varphi_j) \right\rangle, \quad (3.17)$$

получим для величин B_{kq} в разложении (3.2) для соответствующего вклада в V_{cf}

$$B_{kq} = \sum_n \sum_{k+k'=K} \frac{e^2}{R_n^{K+1}} \left[\frac{(2K+1)!}{(2k+1)! (2k')!} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \left[\bar{Q}^{k'}(n) \times C^K(\mathbf{R}_n) \right]_q^k, \quad (3.18)$$

где

$$\left[\bar{Q}^{k'}(n) \times C^K(\mathbf{R}_n) \right]_q^k = \sum_{q'Q} \begin{bmatrix} k' & K & k \\ q' & Q & q \end{bmatrix} \bar{Q}_{q'}^{k'}(n) C_Q^K(\mathbf{R}_n). \quad (3.19)$$

В частном случае $k' = 0$ формула (3.18) дает «электронный» вклад в МТЗ. В общем случае мультипольные вклады в V_{cf} не описываются простой моделью суперпозиции как из-за сложной ориентационной зависимости вкладов отдельных ионов, так и из-за необходимости решения сложной самосогласованной задачи поиска средних мультипольных моментов ионов в кристалле, которая выходит за рамки простых аддитивных теорий.

3.3. Атомный электрон в кристаллическом поле

Рассмотрим движение отдельного электрона в поле $V = u_{eff} + V_{cf}(\mathbf{r})$, где u_{eff} – потенциальная энергия электрона в самосогласованном поле ядра и остальных электронов, и покажем, что учет симметрии КП и симметрии одноэлектронных функций приводит к существенному упрощению задачи.

Одноэлектронные волновые функции в этом случае классифицируются по неприводимым представлениям

группы симметрии КП. Вместо nlm -состояний имеем $n\gamma\mu$ -состояния, где в общем случае число n используется для нумерации γ -уровней в порядке возрастания их энергии.

При анализе \hat{V}_{cf} в рамках теории возмущений нужно учесть, что частичной диагонализации матрицы $\langle nlm | \hat{V}_{cf} | n'l'm' \rangle$ можно добиться переходом от nlm -состояний к их линейным комбинациям

$$|nl\gamma\mu\rangle = \sum_m C_{lm}^{\gamma\mu} |nlm\rangle,$$

образующим базисы неприводимых представлений группы симметрии V_{cf} . Согласно теореме Вигнера – Экарта

$$\langle nl\gamma\mu | \hat{V}_{cf} | n'l'\gamma'\mu' \rangle = \Delta_{nl;n'l'}^{(\gamma)} \delta\gamma\gamma' \delta_{\mu\mu'}. \quad (3.20)$$

Таким образом, КП приводит в общем случае к расщеплению nl -уровня на ряд $nl\gamma$ -уровней в соответствии со схемой разложения неприводимого представления $D^{(l)}$ группы вращений на неприводимые представления группы симметрии \hat{V}_{cf} и к взаимодействию nl -уровней одинаковой симметрии.

Естественно, что эффект смешивания $nl\gamma$ - и $n'l'\gamma$ -уровней будет слабым в случае

$$\left| \Delta_{nl;n'l'}^{(\gamma)} \right| \ll |E_{nl} - E_{n'l'}|, \quad (3.21)$$

т. е. если энергия КП много меньше расстояния между nl - и $n'l'$ -уровнями.

С учетом мультипольного разложения и теоремы Вигнера – Экарта матричные элементы \hat{V}_{cf} можно представить как

$$\langle nlm | \hat{V}_{cf} | n'l'm' \rangle = \sum_{kq} \langle nl | B_{kq}^*(r) r^k | n'l' \rangle \times$$

$$\times (-1)^{l-m} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} (l \| C^k \| l'), \quad (3.22)$$

где

$$\langle nl | B_{kq}^*(r) r^k | n'l' \rangle = \int_0^\infty R_{nl}(r) B_{kq}^*(r) r^k R_{n'l'}(r) r^2 dr, \quad (3.23)$$

$(l \| C^k \| l')$ – приведенный матричный элемент сферической гармоник. Правило треугольника $|l - l'| \leq k \leq l + l'$, а также условия четности суммы $(l + k + l')$, фактически отражающие симметрию электронных состояний, существенно ограничивают число слагаемых мультипольного разложения (3.2), дающих вклад в матрицу (3.20).

Рассмотрим в качестве примера влияние КП кубической симметрии O_h и тетрагональной симметрии D_{4h} на nd -электрон в первом приближении ТВ.

3.3.1. nd -электрон в кубическом КП

При $l = l' = 2$ в мультипольном разложении \hat{V}_{cf} можно ограничиться слагаемыми с $k \leq 4$, точнее $k = 0, 2, 4$, а с учетом кубической симметрии свести \hat{V}_{cf} к эффективному оператору ($z \| C_4$)

$$\hat{V}_{cf}^{cub}(nd) = \langle B_{00} \rangle_{nd} + \langle B_{40} r^4 \rangle_{nd} \left[C_0^4 + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^4 + C_{-4}^4) \right], \quad (3.24)$$

где $\langle \dots \rangle_{nd}$ означает радиальное усреднение. Учитывая

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} &= \frac{2}{\sqrt{70}}, \quad \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ \pm 1 & 0 & \mp 1 \end{pmatrix} = \frac{4}{3\sqrt{70}}, \quad \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ \pm 2 & 0 & \mp 2 \end{pmatrix} = \\ &= \frac{1}{3\sqrt{70}}, \quad \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ \pm 2 & \mp 4 & \pm 2 \end{pmatrix} = \frac{1}{3}, \quad (2 \| C^4 \| 2) = \sqrt{\frac{10}{7}}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

вводя обозначение $\Delta = 10Dq = \frac{10}{21}\langle B_{40}r^4 \rangle_{nd}$ и опуская константу $\langle B_{00} \rangle_{nd}$, представим матрицу $\langle ndm | \hat{V}_{cf}^{cub} | ndm' \rangle$ в виде

mm'	0	1	-1	2	-2
0	$6Dq$				
1		$-4Dq$			
-1			$-4Dq$		
2				Dq	$5Dq$
-2				$5Dq$	Dq

Собственные числа матрицы $\hat{V}_{cf}^{cub}(nd)$

$$\Delta E_{1,2,3} = -4Dq, \quad \Delta E_{4,5} = +6Dq, \quad (3.26)$$

что соответствует расщеплению 5-кратно вырожденного nd -уровня (без учета спинowego вырождения) на два – триплет и дублет. Этот результат легко мог быть получен из теоретико-групповых соображений, если учесть, что в группе O_h

$$D^{(2)} = E + T_2. \quad (3.27)$$

Соответствующие комбинации ndm -функций (e_g - и t_{2g} -функции с учетом четности nd -орбиталей) можно получить с помощью теории групп или обычным образом – как собственные векторы матрицы $\hat{V}_{cf}^{cub}(nd)$. Их принято выбирать в виде

$$\begin{aligned} \Delta E_{1,2,3} &= -4Dq \quad (t_{2g} - \text{уровень}) \\ |t_{2g} \pm 1\rangle &= \varphi_{nd\pm 1}, \quad |t_{2g} 2\rangle = \frac{1}{i\sqrt{2}} (\varphi_{nd2} - \varphi_{nd-2}), \end{aligned} \quad (3.28)$$

или в «нетоковом» базисе

$$\begin{aligned}
 d_{yz} = d_{\xi} &= \frac{i}{\sqrt{2}} (\varphi_{nd-1} + \varphi_{nd1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{nd}(r) \frac{yz}{r^2}, \\
 d_{xz} = d_{\eta} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{nd-1} - \varphi_{nd1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{nd}(r) \frac{xz}{r^2}, \\
 d_{xy} = d_{\zeta} &= \frac{i}{\sqrt{2}} (\varphi_{nd-2} - \varphi_{nd2}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{nd}(r) \frac{xy}{r^2}.
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{4,5} &= +6Dq \quad (e_g - \text{уровень}) \\
 |e_g 0\rangle \equiv d_{z^2} = d_{\theta} = \varphi_{nd0} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} R_{nd}(r) \frac{3z^2 - r^2}{2r^2}, \\
 |e_g 2\rangle \equiv d_{x^2-y^2} = d_{\epsilon} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{nd2} + \varphi_{nd-2}) = \\
 &= \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} R_{nd}(r) \frac{x^2 - y^2}{r^2}.
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

Ортонормированные вещественные функции d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} описывают нетоковые состояния.

Отметим, что полученные нами результаты справедливы не только для группы октаэдра или куба O_h , но и для группы тетраэдра T_d , т. е. для всех кубических групп. На рис. 3.1 для иллюстрации представлены простейшие варианты октаэдрического, кубического и тетраэдрического кристаллического окружения, а также характер углового распределения электронной плотности в одном из $e_g(d_{z^2})$ -и одном из $t_{2g}(d_{xz})$ -состояний.

В соединениях типа оксидов, фторидов, сульфидов, ..., как правило, ближайшие к d -иону соседи являются анионами (O^{2-} , F^{-} , S^{2-} , Se^{2-} , ...), что приводит к повышению энергии e_g -орбиталей относительно t_{2g} -орбиталей (за счет большего отталкивания e_g -электрона от анионов) в

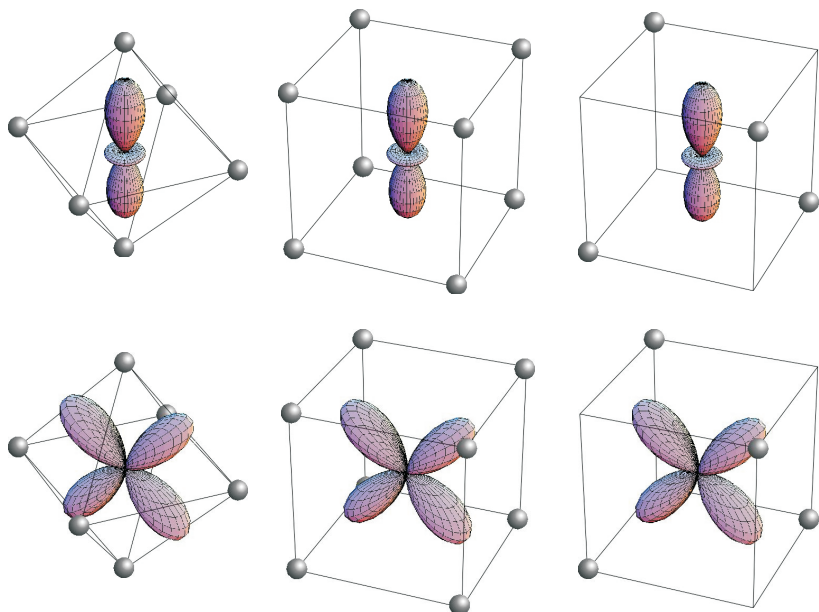


Рис. 3.1. Простейшие варианты октаэдрического, кубического и тетраэдрического кристаллического окружения, а также характер углового распределения электронной плотности в одном из $e_g(d_{z^2})$ - и в одном из $t_{2g}(d_{xz})$ -состояний

октаэдрах и обратной ситуации в случае кубического или тетраэдрического окружений. Таким образом, если для октаэдров характерно положение e_g -, t_{2g} -уровней, представленное на рис. 3.2 *а*, то для куба и тетраэдра – обратное расположение (рис. 3.2 *б*). Эти качественные выводы хо-

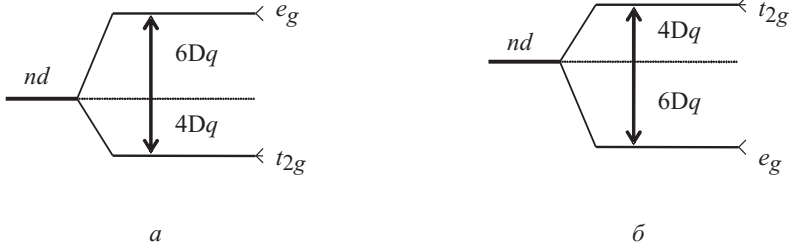


Рис. 3.2. Кристаллическое расщепление d -уровня в октаэдрическом (*а*) и кубическом или тетраэдрическом (*б*) окружении

рошо иллюстрируются количественными расчетами в модели точечных зарядов

$$\Delta_{окт} = -\frac{5e^2Z}{3R^5} \langle r^4 \rangle_{nd} > 0 \quad \text{при } Z < 0, \quad (3.31)$$

$$\Delta_{тетр} = \frac{1}{2} \Delta_{куб} = -\frac{4}{9} \Delta_{окт}.$$

Для оценки параметров кристаллического расщепления в модели точечных зарядов можно воспользоваться значениями радиальных средних, приведенных в табл. 3.3⁴ (а. е.).

Отметим, что матрица оператора $\hat{\mathbf{I}}$ на базисе двух e_g -функций является нулевой:

$$\langle e_{g\mu} | \hat{\mathbf{I}} | e_{g\mu'} \rangle = 0, \quad (3.32)$$

⁴Burns G. Shielding and Crystal Fields at Rare-Earth Ions // Phys. Rev. 1962. Vol. 128. P. 2121.

Таблица 3.3. Значения $\langle r^n \rangle$ для ионов группы железа

Ion	$\langle r^{-3} \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$	Ion	$\langle r^{-3} \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$
Ti ³⁺	2.552	1.893	7.071	Fe ³⁺	5.724	1.150	2.789
V ³⁺	3.217	1.643	5.447	Co ⁴⁺	7.421	0.908	1.659
Ti ¹⁺	1.706	3.508	31.62	Fe ²⁺	5.081	1.393	4.496
V ²⁺	2.748	2.070	9.605	Co ³⁺	6.699	1.049	2.342
Cr ³⁺	3.959	1.447	4.297	Co ²⁺	6.035	1.251	3.655
Mn ⁴⁺	5.361	1.104	2.389	Ni ³⁺	7.790	0.958	1.971
Cr ²⁺	3.451	1.781	7.211	Co ¹⁺	5.388	1.576	6.637
Mn ³⁺	4.790	1.286	3.446	Ni ²⁺	7.094	1.130	3.003
Cr ¹⁺	2.968	2.319	14.14	Cu ³⁺	9.018	0.876	1.662
Mn ²⁺	4.250	1.548	5.513	Cu ²⁺	8.251	1.028	2.498

т. е. орбитальный момент у e_g -электрона отсутствует (полное замораживание орбитального момента $\hat{\mathbf{I}}$). Матрица оператора $\hat{\mathbf{I}}$ на базисе трех t_{2g} -функций

$$d_{yz} = \psi_1, \quad d_{xz} = \psi_2, \quad d_{xy} = \psi_3, \quad (3.33)$$

$$\langle \psi_i | \hat{l}_k | \psi_j \rangle = -i\varepsilon_{ikj}$$

с точностью до знака совпадает с матрицей орбитального момента на базисе трех p -состояний ($p_{x,y,z}$), что позволяет ввести для t_{2g} -электрона эффективный орбитальный момент $\tilde{l} = 1$, так что

$$\hat{l}^2 \psi_i = \tilde{l}(\tilde{l} + 1) \psi_i = 2 \psi_i. \quad (3.34)$$

Следовательно, для t_{2g} -электрона мы имеем дело с частичным замораживанием орбитального момента $\hat{\mathbf{I}}$. Для описания e_g -электрона часто используют псевдоспиновый формализм, вводя эффективный момент (псевдоспин) $\tau = 1/2$.

3.3.2. nd -электрон в тетрагональном КП

Эффективный гамильтониан nd -электрона в тетрагональном КП (ось $z \parallel C_4$) можно представить как

$$\hat{V}_{cf}^{tetra} = B_{20} r^2 C_0^2 + B_{40} r^4 C_0^4 + B_{44} r^4 (C_4^4 + C_{-4}^4) . \quad (3.35)$$

Легко видеть, что пять nd -функций: d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} будут его собственными функциями, так что для нахождения поправок к энергии nd -уровня в первом приближении ТВ достаточно рассчитать соответствующие диагональные матричные элементы.

Учитывая в дополнение к (3.25)

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} &= -\sqrt{\frac{2}{35}}, \quad \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ \pm 1 & 0 & \mp 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{70}}, \\ \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ \pm 2 & 0 & \mp 2 \end{pmatrix} &= \sqrt{\frac{2}{35}}, \quad (2 \parallel C^2 \parallel 2) = -\sqrt{\frac{10}{7}} \end{aligned} \quad (3.36)$$

и вводя обозначения

$$\begin{aligned} \Delta_2 &= \frac{1}{7} \langle B_{20} r^2 \rangle_{nd}, \\ \Delta_4 &= \frac{1}{21} \langle B_{40} r^4 \rangle_{nd}, \quad \Delta'_4 = \frac{\sqrt{10}}{3\sqrt{7}} \langle B_{44} r^4 \rangle_{nd}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

получим

$$\begin{aligned} E(d_{z^2}) &= 2\Delta_2 + 6\Delta_4, \\ E(d_{x^2-y^2}) &= -2\Delta_2 + \Delta_4 + \Delta'_4, \\ E(d_{xy}) &= -2\Delta_2 + \Delta_4 - \Delta'_4, \\ E(d_{xz}) &= E(d_{yz}) = \Delta_2 - 4\Delta_4. \end{aligned} \quad (3.38)$$

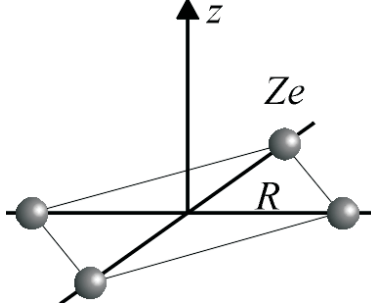


Рис. 3.3. Геометрия квадратного кластера (плакетки)

Простейшая реализация тетрагонального КП – квадратный комплекс с центральным nd -ионом и четырьмя ионами окружения с зарядом Ze (рис. 3.3)

В модели точечных зарядов

$$B_{20} = \frac{2Ze^2}{R^3}, B_{40} = -\frac{3Ze^2}{2R^5}, B_{44} = \frac{\sqrt{70}}{24}B_{40}, \Delta'_4 = \frac{35}{12}\Delta_4. \quad (3.39)$$

Характер расщепления nd -уровня при значениях $\langle r^2 \rangle_{3d} \approx 1.0$ а.е., $\langle r^4 \rangle_{3d} \approx 2.5$ а.е. (см. табл. 3.3), $Z = -2$, $R \approx 2 \text{ \AA}$, характерных для квадратных комплексов CuO_4^{6+} , приведен на рис. 3.4. Справа указаны соответствующие волновые функции и неприводимые представления группы D_{4h} .

3.4. Схема сильного КП

Вместо электронных конфигураций свободного атома или иона типа

$$1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^N \quad (3.40)$$

в схеме сильного КП симметрии O_h имеем

$$1a_{1g}^2 2a_{1g}^2 1t_{1u}^6 3a_{1g}^2 2t_{1u}^6 1t_{2g}^{N_1} 1e_g^{N_2}, \quad N_1 + N_2 = N. \quad (3.41)$$

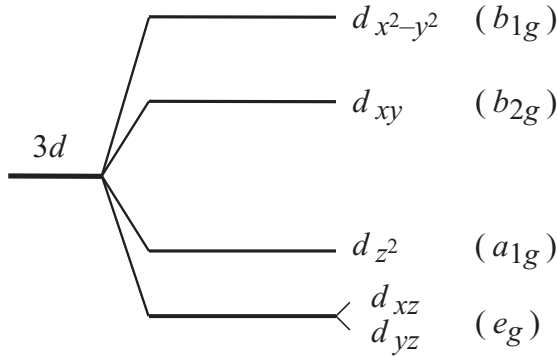


Рис. 3.4. Пример типичного расщепления электронного d -уровня в квадратном комплексе

Энергия КП в такой конфигурации без учета вклада заполненных оболочек

$$E_{cf}(N_1 N_2) = (6N_2 - 4N_1) Dq. \quad (3.42)$$

Максимально возможное число электронов в $n\gamma^N$ -оболочке (электронная емкость оболочки) равно $2[\gamma]$, где $[\gamma]$ – размерность представления $D^{(\gamma)}$. Полностью заполненной $n\gamma$ -оболочке так же, как и в свободном атоме, соответствует единственная многоэлектронная функция, преобразующая по тождественному A_{1g} -представлению группы точечной симметрии.

Для классификации состояний конфигураций с частично заполненными $n\gamma$ -оболочками используется сложение спинов и квазимоментов (ST -связь – аналог SL -связи). Состояния $n\gamma^N$ -оболочки классифицируются по кристаллическим $^{2S+1}\Gamma$ -термам, где S – полный спиновый момент N электронов, а Γ – индекс одного из неприводимых пред-

ставлений, входящих в разложение прямого произведения

$$\underbrace{D^{(\gamma)} \times D^{(\gamma)} \times \dots \times D^{(\gamma)}}_{N \text{ раз}}, \quad (3.43)$$

или полный квазимомент. Многоэлектронные волновые функции $|n\gamma^N SM_S \Gamma \mu\rangle$, описывающие $(2S + 1)[\Gamma] = [S][\Gamma]$ состояний кристаллического терма $^{2S+1}\Gamma$, строятся по схеме, аналогичной функциям $|nl^N SM_S LM_L\rangle$. Так, для конфигурации $n\gamma^2$

$$\begin{aligned} |n\gamma^2 SM_S \Gamma \mu\rangle = \sum_{\substack{\nu_1 \nu_2 \\ \mu_1 \mu_2}} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S \\ \nu_1 & \nu_2 & M_S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \gamma & \gamma & \Gamma \\ \mu_1 & \mu_2 & \mu \end{bmatrix} \times \\ \times \psi_{n\gamma\mu_1\nu_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n\gamma\mu_2\nu_2}(\mathbf{r}_2), \end{aligned} \quad (3.44)$$

где $\begin{bmatrix} \gamma & \gamma & \Gamma \\ \mu_1 & \mu_2 & \mu \end{bmatrix}$ – коэффициенты Клебша–Гордана точечной группы.

Отметим, что для кубических групп базисы неприводимых представлений $D^{(\gamma)}$, а также значение проекции квазимомента могут быть выбраны так, чтобы выполнялись соотношения

$$\begin{aligned} \psi_{\gamma\mu}^* &= (-1)^{\gamma-\mu} \psi_{\gamma-\mu}, \\ \begin{bmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 & \Gamma \\ \mu_1 & \mu_2 & \mu \end{bmatrix} &= (-1)^{\gamma_1+\gamma_2+\Gamma} \begin{bmatrix} \gamma_2 & \gamma_1 & \Gamma \\ \mu_2 & \mu_1 & \mu \end{bmatrix}, \quad \mu_1 + \mu_2 = \mu, \end{aligned} \quad (3.45)$$

аналогичные соотношениям, известным для ψ_{lm} -функций и коэффициентов Клебша–Гордана группы вращений, причем в фазовых множителях вместо γ подставляется $j(\gamma)$, т. е. 2 при $\gamma = A_1, E, T_2$ и 1 при $\gamma = A_2, T_1$.

Как и для конфигурации nl^2 , антисимметричная волновая функция кристаллических термов $^{2S+1}\Gamma$ конфигурации $n\gamma^2$ может быть получена только при условии четности суммы $S + \Gamma$. Так, для конфигурации e_g^2 возможны

термы ${}^1A_1, {}^1E, {}^3A_2$ ($E \times E = A_1 + A_2 + E$), а для конфигурации $t_{2g}^2 - {}^1A_1, {}^1E, {}^1T_2, {}^3T_1$ ($T_2 \times T_2 = A_1 + E + T_1 + T_2$).

3.4.1. Электростатическое взаимодействие в схеме сильного КП. Высоко- и низкоспиновые конфигурации

Рассмотрим учет электростатического взаимодействия электронов незаполненных оболочек в схеме сильного кубического КП на примере ионов группы железа, имеющих конфигурации типа $\kappa_0 t_{2g}^{N_1} e_g^{N_2}$ (κ_0 – конфигурация заполненных оболочек). Матрица оператора \hat{V}_{ee} в схеме ST -связи, согласно теореме Вигнера–Эккарта,

$$\begin{aligned} & \left\langle \kappa_0 t_{2g}^{N_1} e_g^{N_2} S M_S \Gamma \mu \left| \hat{V}_{ee} \right| \kappa_0 t_{2g}^{N'_1} e_g^{N'_2} S' M_{S'} \Gamma' \mu' \right\rangle = \\ & = E_{ST}(N_1 N_2; N'_1 N'_2) \delta_{SS'} \delta_{M_S M_{S'}} \delta_{\Gamma \Gamma'} \delta_{\mu \mu'}, \end{aligned} \quad (3.46)$$

($N_1 + N_2 = N'_1 + N'_2$) диагональна по $S M_S \Gamma \mu$, но недиагональна по $N_1 N_2$, т. е. по конфигурациям. Таким образом, учет \hat{V}_{ee} будет приводить как к расщеплению уровней определенной конфигурации $t_{2g}^{N_1} e_g^{N_2}$ на кристаллические термы ${}^{2S+1}\Gamma$, так и к взаимодействию одинаковых термов различных конфигураций, причем последний эффект будет особенно существенным при $V_{ee} \sim V_{cf}$, когда расстояние между термами сравнимо с параметром Dq .

Для иллюстрации эффекта взаимодействия термов одинаковой симметрии в схеме сильного КП рассмотрим ион Fe^{3+} в октаэдрическом поле, характеризуемом параметром $10Dq = 12200 \text{ cm}^{-1}$, при параметрах Рака $B = 700 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2600 \text{ cm}^{-1}$, соответствующих окружению иона Fe^{3+} в ортоферрите YFeO_3 . В предположении чисто $3d$ -структуры t_{2g} - и e_g -электронов волновые функции трех

квартетных ($S = 3/2$) кристаллических T_{1g} -термов имеют вид

$$\begin{aligned}
|{}^4T_{1g}^{(1)}\rangle &= 0.989 |t_{2g}^4 e_g^1; {}^4T_{1g}\rangle - 0.123 |t_{2g}^3 e_g^2; {}^4T_{1g}\rangle + \\
&\quad + 0.088 |t_{2g}^2 e_g^3; {}^4T_{1g}\rangle; \\
|{}^4T_{1g}^{(2)}\rangle &= 0.056 |t_{2g}^4 e_g^1; {}^4T_{1g}\rangle + 0.844 |t_{2g}^3 e_g^2; {}^4T_{1g}\rangle - \\
&\quad - 0.534 |t_{2g}^2 e_g^3; {}^4T_{1g}\rangle; \\
|{}^4T_{1g}^{(3)}\rangle &= -0.140 |t_{2g}^4 e_g^1; {}^4T_{1g}\rangle - 0.522 |t_{2g}^3 e_g^2; {}^4T_{1g}\rangle + \\
&\quad + 0.841 |t_{2g}^2 e_g^3; {}^4T_{1g}\rangle \quad (3.47)
\end{aligned}$$

с энергиями $E^{(1)} = 0.96 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $E^{(2)} = 2.96 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $E^{(3)} = 3.69 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ соответственно, отсчитываемыми от энергии основного хундовского терма ${}^6A_{1g}$. Наличие сильного смешивания термов свидетельствует о конкуренции КП и нецентральной части электростатического взаимодействия электронов V_{ee} и говорит в данном случае в пользу схемы *промежуточного* КП.

Вопрос о конфигурации основного состояния $3d^N$ -иона в достаточно сильном октаэдрическом КП будет зависеть от соотношения между КП, стабилизирующим конфигурацию с максимальным заполнением t_{2g} -оболочки и хундовской энергией, стабилизирующей конфигурацию, обеспечивающую максимальный полный спин N электронов. В соответствии с этим на практике выделяют так называемые *низкоспиновые* и *высокоспиновые* конфигурации $3d^N$ -ионов (табл. 3.4). В первом случае конфигурация и терм основного состояния определяются требованием минимума энергии КП (см. 3.42) и максимально возможным при этом спином. Во втором случае на первое место выдвигается требование максимального спина N электронов, а затем – минимальной при этом энергии КП.

Таблица 3.4. Электронная конфигурация и терм основного состояния $3d^N$ -ионов в октаэдрическом КП

$3d^N$ $N = N_1 + N_2$	Низкоспиновые состояния (LS)		Высокоспиновые состояния (HS)	
	Конфигурация	Терм	Конфигурация	Терм
$3d^1(\text{Ti}^{3+})$	t_{2g}^1	2T_2	t_{2g}^1	2T_2
$3d^2(\text{V}^{3+})$	t_{2g}^2	3T_1	t_{2g}^2	3T_1
$3d^3(\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+})$	t_{2g}^3	4A_2	t_{2g}^3	4A_2
$3d^4(\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+})$	t_{2g}^4	3T_1	$t_{2g}^3 e_g^1$	5E
$3d^5(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$	t_{2g}^5	2T_2	$t_{2g}^3 e_g^2$	6A_1
$3d^6(\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+})$	t_{2g}^6	1A_1	$t_{2g}^4 e_g^2$	5T_2
$3d^7(\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+})$	$t_{2g}^6 e_g^1$	2E	$t_{2g}^5 e_g^2$	4T_1
$3d^8(\text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{3+})$	$t_{2g}^6 e_g^2$	3A_2	$t_{2g}^6 e_g^2$	3A_2
$3d^9(\text{Cu}^{2+})$	$t_{2g}^6 e_g^3$	2E	$t_{2g}^6 e_g^3$	2E

Два предельных случая приводят к существенно различным конфигурациям и термам основного состояния ионов с $N = 4 \div 7$. Ионы с основным орбитально невырожденным состоянием типа A_{1g} , A_{2g} в высокосимметричном октаэдрическом (кубическом) поле можно назвать ионами S -типа. Их основное состояние слабо меняется при понижении симметрии КП. Ионы с основным орбитально вырожденным состоянием типа E_g , T_{1g} , T_{2g} в высокосимметричном октаэдрическом КП называют ян-теллеровскими ионами, хотя чаще всего этот термин относят к ионам с основным E_g -состоянием, для которых характерно наиболее сильное электрон-решеточное, или вибронное, взаимодействие.

В литературе часто используется обозначение для ионов M^{2+} , M^{3+} в высокоспиновых конфигурациях и $M^{\text{II}+}$, $M^{\text{III}+}$ для ионов в низкоспиновых конфигурациях.

Энергия кристаллического поля для nd -, nf -катионов в

первую очередь определяется характером ближайших анионов – лигандов, которые располагаются в ряд по увеличению параметра кристаллического расщепления Δ , образуя так называемую спектрохимическую серию:

$$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^{3-} < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \\ < \text{SiO}_4^{4-} \approx \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{SO}_3^{2-} \ll \text{CN}^- \approx \text{S}_2^{2-}.$$

Лиганды в начале серии дают слабые кристаллические поля, и в результате этого – высокоспиновые конфигурации переходных металлов, лиганды в конце серии – сильные поля и низкоспиновые конфигурации.

3.4.2. Спин-орбитальное взаимодействие в схеме сильного КП

На базисе $|\text{S}\Gamma\text{M}_S\mu\rangle$ -функций двухоболочечных конфигураций $t_{2g}^{N_1}e_g^{N_2}$ оператор \hat{V}_{so} может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} \left\langle t_{2g}^{N_1}e_g^{N_2}\text{S}\Gamma\text{M}_S\mu \left| \hat{V}_{so} \right| t_{2g}^{N'_1}e_g^{N'_2}\text{S}'\Gamma'\mu' \right\rangle &= \lambda_{\text{S}\Gamma;\text{S}'\Gamma'}^{(1T_1)} \sum_q (-1)^q \times \\ &\times (-1)^{S-M_S} \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_S & q & M_{S'} \end{pmatrix} (-1)^{\Gamma-\mu} \left\langle \begin{matrix} \Gamma & T_1 & \Gamma' \\ -\mu & -q & \mu' \end{matrix} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.48)$$

$(N_1+N_2 = N'_1+N'_2)$. Многочастотные приведенные матричные элементы $\lambda_{\text{S}\Gamma;\text{S}'\Gamma'}^{(1T_1)}$ оператора \hat{V}_{so} стандартным образом связаны с одноэлектронными $\langle \gamma_i \| \hat{V}_{so} \| \gamma_j \rangle$, которые, в свою очередь, в простейшем приближении связаны с обычной одноэлектронной постоянной спин-орбитальной связи ζ_{3d} :

$$\begin{aligned} \langle e_g \| \zeta \| e_g \rangle &\equiv 0; \langle t_{2g} \| \zeta \| t_{2g} \rangle \simeq 3\zeta_{3d}, \\ \langle t_{2g} \| \zeta \| e_g \rangle &= \langle e_g \| \zeta \| t_{2g} \rangle^* \simeq 3\sqrt{2}\zeta_{3d}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

3.5. Схема среднего КП

В схеме среднего КП учет \hat{V}_{cf} проводится, как правило, в рамках одноконфигурационного приближения. Матрица \hat{V}_{cf} на базисе $SLM_S M_L$ -функций свободного атома может быть частично диагонализирована с помощью перехода от функций $\psi_{SLM_S M_L}$ к их линейным комбинациям

$$\psi_{SM_S \Gamma \mu} = \sum_{M_L} c_{LM_L}^{\Gamma \mu} \psi_{SLM_S M_L}, \quad (3.50)$$

образующим базисы неприводимых представлений $D^{(\Gamma)}$ группы симметрии \hat{V}_{cf} . Согласно теореме Вигнера–Эккарта

$$\langle \kappa S M_S \Gamma \mu | \hat{V}_{cf} | \kappa S' M_S' \Gamma' \mu' \rangle = \Delta_{S\Gamma}(LL') \delta_{SS'} \delta_{M_S M_S'} \delta_{\Gamma \Gamma'} \delta_{\mu \mu'}, \quad (3.51)$$

следовательно, КП приводит:

а) к расщеплению ^{2S+1}L -термов свободного атома на ряд кристаллических термов $^{2S+1}\Gamma$ с энергией $\Delta_{S\Gamma}(LL)$ ($\Delta_{S\Gamma}(LL)$ – энергия терма $^{2S+1}L\Gamma$ в первом приближении ТВ) в соответствии с разложением $D^{(L)} = \sum_{\Gamma}^{\oplus} a_{\Gamma} D^{(\Gamma)}$;

б) к смешиванию различных термов одинаковой спиновой мультиплетности и кристаллической симметрии ($^{2S+1}L\Gamma$ и $^{2S+1}L'\Gamma$).

При большой величине смешивания указание орбитального квантового числа L в символе кристаллического терма теряет смысл: $^{2S+1}L\Gamma \rightarrow ^{2S+1}\Gamma$ (L перестает быть «хорошим» квантовым числом). Отметим, что учет взаимодействия двух термов $^{2S+1}L\Gamma$ и $^{2S+1}L'\Gamma$ приводит к их отталкиванию. Действительно, поправки второго приближения ТВ к энергии этих термов имеют вид

$$\Delta E_{SL\Gamma}^{(2)} = \frac{|\Delta_{S\Gamma}(LL')|^2}{E_{SL\Gamma} - E_{SL'\Gamma}} = -\Delta E_{SL'\Gamma}^{(2)}, \quad (3.52)$$

что приводит к понижению энергии терма с меньшей энергией и повышению энергии терма с большей энергией.

Для расчета матрицы \hat{V}_{cf} на SL -функциях конфигурации nl^N эквивалентных электронов используют мультипольное разложение (3.2) и теорему Вигнера – Экарта для расчета матричных элементов сферической гармоник

$$\begin{aligned} & \left\langle nl^N SM_S LM_L \left| \hat{V}_{cf} \right| nl^N S' M_{S'} L' M_{L'} \right\rangle = \\ & = \delta_{SS'} \delta_{M_S M_{S'}} \sum_{kq} A_{kq}^* (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} L & k & L' \\ -M_L & q & M_{L'} \end{pmatrix} U_{SL:SL'}^{(k)}, \end{aligned} \quad (3.53)$$

где

$$A_{kq} = \langle nl | B_{kq} r^k | nl \rangle (l \| C^k \| l) \quad (3.54)$$

есть параметры КП, $U_{SL:SL'}^{(k)}$ – спектроскопический коэффициент Рака.

Для \hat{V}_{cf} симметрии O_h эффекты расщепления и взаимодействия термов ^{2S+1}L будут определяться всего лишь одним параметром A_{40} , или

$$\Delta = 10Dq = \frac{\sqrt{10}}{3\sqrt{7}} A_{40} \quad (3.55)$$

в случае nd^N -конфигурации, и двумя параметрами (A_{40} и A_{60}) в случае nf^N -конфигураций. Для иллюстрации эффектов расщепления и взаимодействия термов ^{2S+1}L рассмотрим ион Fe^{3+} в октаэдрическом поле, характеризуемом параметром $10Dq = 12\,200 \text{ cm}^{-1}$, при параметрах Рака $B = 700 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2600 \text{ cm}^{-1}$, соответствующих окружению иона Fe^{3+} в ортоферрите YFeO_3 . Волновые функции трех кватетных ($S = 3/2$) кристаллических T_{1g} -термов имеют вид

$$|^4(P)T_{1g}\rangle = 0.679|^4PT_{1g}\rangle - 0.604|^4FT_{1g}\rangle + 0.418|^4GT_{1g}\rangle,$$

$$\begin{aligned}
|{}^4(F)T_{1g}\rangle &= 0.387 |{}^4PT_{1g}\rangle + 0.777 |{}^4FT_{1g}\rangle + 0.495 |{}^4GT_{1g}\rangle, \\
|{}^4(G)T_{1g}\rangle &= -0.604 |{}^4PT_{1g}\rangle - 0.169 |{}^4FT_{1g}\rangle + 0.737 |{}^4GT_{1g}\rangle,
\end{aligned}
\tag{3.56}$$

где $|{}^4LT_{1g}\rangle$ – линейная комбинация $|{}^4LM\rangle$ -функций, преобразующихся по представлению T_{1g} группы O_h . Наличие сильного смешивания термов свидетельствует о конкуренции КП и нецентральной части электростатического взаимодействия электронов V_{ee} и говорит в пользу схемы *промежуточного* КП. Это подтверждается и сравнением с функциями схемы сильного поля (3.56), хотя нижний по энергии T_{1g} -терм достаточно хорошо описывается в приближении сильного КП.

3.5.1. Диаграммы Танабе – Сугано

Для элементов группы железа на практике широко используются *диаграммы Танабе – Сугано*, отражающие зависимость энергии кубических кристаллических термов $3d^N$ -конфигураций от параметра кристаллического расщепления $\Delta = 10Dq$. На рис. 3.5 представлена диаграмма Танабе – Сугано для $3d^2$ -ионов при типичных значениях параметров Рака ($B = 700 \text{ cm}^{-1}$, $C/B = 4.5$), а на рис. 3.6 представлены диаграммы Танабе – Сугано для ионов с конфигурациями $3d^3 - 3d^8$.

Во всех случаях отсчет энергии производится от энергии нижнего терма. Обратим внимание на «обращенную» структуру кристаллических ${}^{2S+1}\Gamma$ -термов для «электронных» (d^2, d^3, d^4) и «дырочных», или дополнительных, конфигураций (d^8, d^7, d^6). Диаграммы Танабе – Сугано для конфигураций d^4, d^5, d^6, d^7 наглядно указывают на критические значения параметра кристаллического расщепления, при котором происходит смена основного состояния

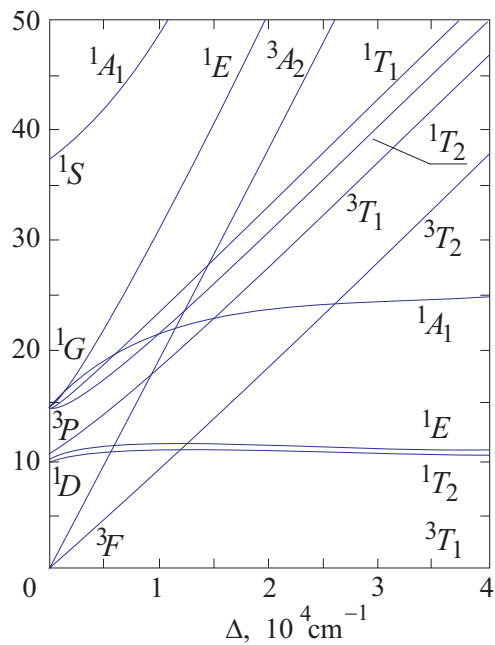


Рис. 3.5. Диаграмма Танабе–Сугано для оболочки $3d^2$ в октаэдрическом КП

с переходом от высокоспинового (HS) к низкоспиновому (LS) состоянию. Переходы $HS \leftrightarrow LS$, особенно для ионов типа Fe^{2+} , Co^{3+} в различных комплексах, широко исследуются и находят практическое применение.

3.5.2. Учет спин-орбитального взаимодействия в схеме среднего поля

Для кристаллических термов $^{2S+1}\Gamma$ учет спин-орбитального взаимодействия в схеме среднего и сильного поля проводится на основе перехода от $SM_S\Gamma\mu$ -функций, преобразующихся по представлению $D^{(S)} \times D^{(\Gamma)}$ к их линейным комбинациям $SG\tilde{\Gamma}$ ($\tilde{\Gamma} \in D^{(S)} \times D^{(\Gamma)}$), образующим базис неприводимого представления $D^{(\tilde{\Gamma})}$ ($\tilde{\Gamma}$ полный квазимомент). Матрица оператора \hat{V}_{so} в новом базисе имеет вид

$$\langle SG\tilde{\Gamma}\mu | \hat{V}_{so} | S'\Gamma'\tilde{\Gamma}'\mu' \rangle = \lambda_{\tilde{\Gamma}}(SGS'\Gamma') \delta_{\tilde{\Gamma}\tilde{\Gamma}'} \delta_{\mu\mu'}, \quad (3.57)$$

причем $\lambda_{\tilde{\Gamma}}(SGS'\Gamma') \neq 0$ при $|S - S'| \leq 1 \leq S + S'$, $\Gamma \times \Gamma' \in D^{(1)}$, так что \hat{V}_{so} может приводить к расщеплению $^{2S+1}\Gamma$ -термов на ряд $SG\tilde{\Gamma}$ -мультиплетов, а также взаимодействию $SG\tilde{\Gamma}$ -мультиплетов с различными S и Γ . Так, для \hat{V}_{cf} симметрии O_h в первом приближении ТВ мультипольное расщепление будет наблюдаться для $^{2S+1}T_1$ -, T_2 -термов, причем в этом случае \hat{V}_{so} может быть заменен на эффективный оператор

$$\hat{V}_{so}^{\text{эф}}(T_1, T_2) = \lambda_{\text{эф}}(\tilde{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{S}), \quad (3.58)$$

где $\tilde{L} = 1$ – эффективный орбитальный момент T_1 -, T_2 -терма. Термы $^{2S+1}A_1$, A_2 , E в первом приближении ТВ не дают мультиплетной структуры.



На рис. 3.7 для иллюстрации представлена картина последовательного расщепления термина 3F конфигурации nd^8 (например, Ni^{2+}) под действием кубического кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия.

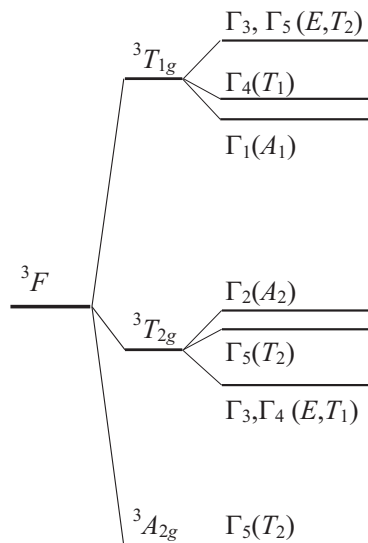


Рис. 3.7. Расщепление термина 3F конфигурации nd^8 под действием кубического КП и спин-орбитального взаимодействия

3.5.3. Корреляционные диаграммы

Корреляционные диаграммы позволяют наглядно представить роль внутриатомной электростатики (электронных корреляций) и кристаллического поля в формировании электронного спектра (состояний и энергий) атомов. На рис. 3.8 представлена корреляционная диаграмма

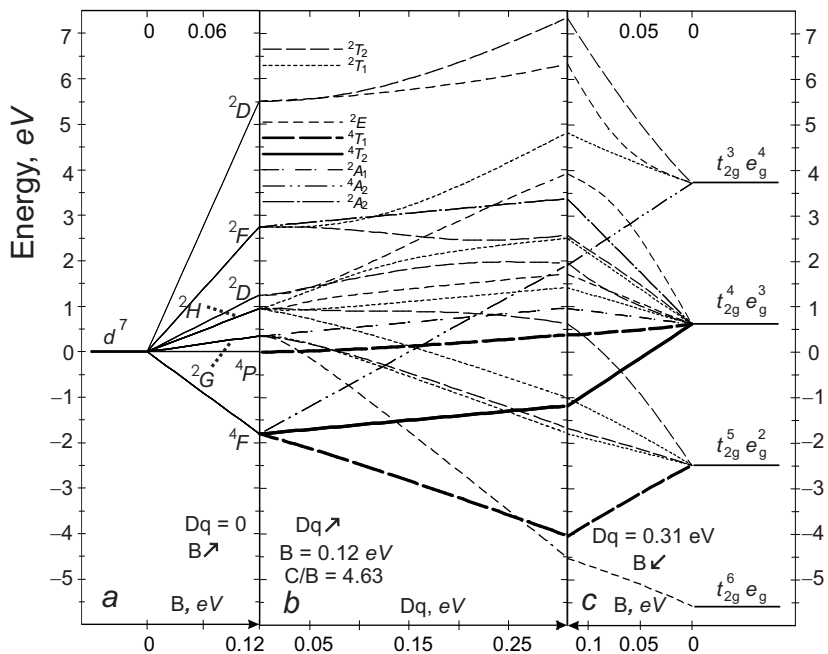


Рис. 3.8. Корреляционная диаграмма для ионов с конфигурацией незаполненной оболочки d^7

для ионов с конфигурацией незаполненной оболочки d^7 (Co^{2+} , Ni^{3+}).

Слева направо диаграмма показывает эффект последовательного «включения» нецентральной части внутриатомной электростатики и КП кубической симметрии на конфигурацию d^7 свободного иона, тогда как справа налево диаграмма показывает эффект последовательного «включения» нецентральной части внутриатомной электростатики и «выключения» КП на уровне четырех конфигураций $t_{2g}^{n_1} e_g^{n_2}$ сильного КП с $n_1 + n_2 = 7$. Очевидно, что уровни энергии, соответствующие состояниям одинаковой симметрии, на корреляционной диаграмме не пересекаются. Это фундаментальное правило важно, поскольку позволяет проследить за изменением энергии различных состояний атомов (ионов) при изменении параметров кристаллического поля и/или внутриатомной электростатики. Корреляционные диаграммы наглядно показывают опасность пренебрежения как корреляционными эффектами, так и эффектами КП при описании атомных состояний в кристаллах.

3.6. Схема слабого КП

Если анализ влияния КП на элементы группы железа ($3d$ -элементы) в кристаллах проводится в схеме сильного или среднего поля, так как $V_{ee}(3d)$ и $V_{cf}(3d)$ обычно сравнимы, то для редкоземельных ионов R^{3+} с $4f^N$ -конфигурацией незаполненной оболочки в силу наличия внешних $5s$ -, $5p$ -оболочек, экранирующих $4f$ -оболочку от влияния решетки, $V_{cf}(4f)$ обычно много меньше как $V_{ee}(4f)$, так и $V_{so}(4f)$, и более применима схема слабого КП.

В схеме слабого КП от $SLJM$ -функций свободного атома удобно, особенно в случае высокой симметрии КП, пе-

рейти к их линейным комбинациям

$$\psi_{SLJ\Gamma\mu} = \sum_M c_{JM}^{\Gamma\mu} \psi_{SLJM}, \quad (3.59)$$

образующим базисы неприводимых представлений группы симметрии \hat{V}_{cf} . Тогда матрица \hat{V}_{cf}

$$\left\langle \kappa_{SLJ\Gamma\mu} \left| \hat{V}_{cf} \right| \kappa_{S'L'J'\Gamma'\mu'} \right\rangle = \Delta_{S\Gamma}(LJ : L'J') \delta_{SS'} \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{\mu\mu'} \quad (3.60)$$

частично диагонализует. Как видно из (3.60), кроме расщепления SLJ -мультиплета на $SLJ\Gamma$ -мультиплеты, или «штарковские» мультиплеты, КП приводит к смешиванию $SLJ\Gamma$ -мультиплетов с различными L и J , но одинаковыми S, Γ .

В реальных кристаллах симметрия кристаллического окружения R-ионов, как правило, низка, что приводит к относительно большому числу слагаемых в мультипольном разложении \hat{V}_{cf} (3.2). Расчет матрицы \hat{V}_{cf} обычно проводится с использованием теоремы Вигнера – Эккарта

$$\begin{aligned} & \left\langle nl^N SLJM \left| \hat{V}_{cf} \right| nl^N SL'J'M' \right\rangle = \\ & = \sum_{k \leq 2l} \sum_q A_{kq}^*(nl) (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} U_{SLJ:SL'J'}^{(k)} \end{aligned} \quad (3.61)$$

или эффективного гамильтониана

$$\hat{V}_{cf}^{eff} = \sum_{k \leq 2l} \sum_q A_{kq}^* \hat{U}_q^k(SLJ), \quad (3.62)$$

где \hat{U}_q^k – неприводимый тензорный оператор, приведенным матричным элементом которого является спектроскопиче-

ский коэффициент Рака $U_{SLJ:SL'J'}^{(k)}$, связанный с $U_{SL:SL'}^{(k)}$ соотношением

$$U_{SLJ:SL'J'}^{(k)} = (-1)^{S+k+L'+J} [J, J']^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{matrix} \right\} U_{SL:SL'}^{(k)}. \quad (3.63)$$

Численные значения радиальных интегралов, необходимые для расчета параметров КП для $4f$ -ионов в модели точечных зарядов, приведены в табл. 3.5⁵ (а. е.).

Таблица 3.5. Значения $\langle r^n \rangle$ для редкоземельных ионов

Ion	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$	$\langle r^6 \rangle$	Ion	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$	$\langle r^6 \rangle$
Ce ³⁺	1.200	3.455	21.226	Dy ³⁺	0.726	1.322	5.102
Pr ³⁺	1.086	2.822	15.726	Ho ²⁺	0.763	1.515	7.78
Nd ³⁺	1.001	2.401	12.396	Er ³⁺	0.666	1.126	3.978
Sm ²⁺	0.883	1.897	8.775	Tm ²⁺	0.728	1.552	7.510
Eu ²⁺	0.938	2.243	11.67	Yb ³⁺	0.613	0.960	3.104
Gd ³⁺	0.785	1.515	6.281				

В теории КП для редкоземельных ионов широко используется метод эквивалентных операторов Стивенса, основанный, как и любой метод эквивалентных операторов, на теореме Вигнера–Эккарта или на эквивалентности с точностью до множителя матриц любых операторов, имеющих одинаковые трансформационные свойства.

Фактически в основе введения эффективного оператора \hat{V}_{cf}^{af} (3.62) также лежит эквивалентность гармоник C_q^k и операторов \hat{U}_q^k на базисе $nl^N SLJM$ -функций:

$$C_q^k \Rightarrow (l \| C^k \| l) \hat{U}_q^k(SLJ). \quad (3.64)$$

⁵Freeman A. J., Watson R. E. Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions // Phys. Rev. 1962. Vol. 127. P. 2058.

Стивенс ввел операторы \hat{O}_q^k , выражаемые через операторы момента количества движения $\hat{\mathbf{J}}$ на базисе $SLJM$ -функций с фиксированным J , эквивалентные сферической гармонике C_q^k :

$$\begin{aligned}\hat{O}_2^0 &= 3\hat{J}_z^2 - J(J+1), \\ \hat{O}_4^0 &= 35\hat{J}_z^4 - 30J(J+1)\hat{J}_z^2 + 25\hat{J}_z^2 - \\ &\quad - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2\end{aligned}\quad (3.65)$$

и т. д., причем

$$C_0^2 \Rightarrow \frac{\alpha}{2} \hat{O}_2^0, \quad C_0^4 \Rightarrow \frac{\beta}{8} \hat{O}_4^0, \quad C_0^6 \Rightarrow \frac{\gamma}{16} \hat{O}_6^0, \quad (3.66)$$

и т. д., где α , β , γ — *параметры Стивенса* (табл. 3.6), связанные со спектроскопическими коэффициентами Ракка $U^{(2)}$, $U^{(4)}$ и $U^{(6)}$ соответственно:

$$\alpha = -\frac{8\sqrt{7}}{\sqrt{15}} [(2J+3)^{(5)}]^{-1/2} U_{SLJ;SLJ}^{(2)}, \quad (3.67)$$

$$\beta = \frac{16\sqrt{14}}{\sqrt{11}} [(2J+5)^{(9)}]^{-1/2} U_{SLJ;SLJ}^{(4)}, \quad (3.68)$$

$$\gamma = -\frac{640\sqrt{7}}{\sqrt{429}} [(2J+5)^{(13)}]^{-1/2} U_{SLJ;SLJ}^{(6)}. \quad (3.69)$$

Так, например, аксиально симметричный эффективный гамильтониан КП для R-ионов, по Стивенсу, будет иметь вид

$$\hat{V}_{cf}^{экс} = A_{20} \frac{\alpha}{2} \hat{O}_2^0 + A_{40} \frac{\beta}{8} \hat{O}_4^0 + A_{60} \frac{\gamma}{16} \hat{O}_6^0. \quad (3.70)$$

В основе определения эквивалентных операторов лежит

Таблица 3.6. Спектроскопические параметры для основных мультиплетов трехвалентных редкоземельных ионов

R^{3+}	$4f^{n2S+1}L_J$	g	α	β	γ
Ce ³⁺	$4f^1 {}^2F_{5/2}$	$\frac{6}{7}$	$-\frac{2}{5 \cdot 7}$	$-\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	0
Pr ³⁺	$4f^2 {}^3H_4$	$\frac{4}{5}$	$-\frac{2^2 \cdot 13}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 11}$	$-\frac{2^2}{3^2 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{2^4 \cdot 17}{3^4 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$
Nd ³⁺	$4f^3 {}^4I_{9/2}$	$\frac{8}{11}$	$-\frac{7}{3^2 \cdot 11^2}$	$-\frac{2^3 \cdot 17}{3^3 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$-\frac{5 \cdot 7 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13^2}$
Pm ³⁺	$4f^4 {}^5I_4$	$\frac{3}{5}$	$\frac{2 \cdot 7}{3 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{2^3 \cdot 7 \cdot 17}{3^3 \cdot 5 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$\frac{2^3 \cdot 17 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13^2}$
Sm ³⁺	$4f^5 {}^6H_{5/2}$	$\frac{2}{7}$	$\frac{13}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{2 \cdot 13}{3^2 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	0
Eu ³⁺	$4f^6 {}^7F_0$	$\frac{3}{2}$	0	0	0
Gd ³⁺	$4f^7 {}^8S_{7/2}$	2	0	0	0
Tb ³⁺	$4f^8 {}^7F_6$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{3^2 \cdot 11}$	$\frac{2}{3^3 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$-\frac{1}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$
Dy ³⁺	$4f^9 {}^6H_{15/2}$	$\frac{4}{3}$	$-\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$-\frac{2^3}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$
Ho ³⁺	$4f^{10} {}^5I_8$	$\frac{3}{5}$	$-\frac{1}{2 \cdot 3^2 \cdot 5^2}$	$-\frac{1}{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$-\frac{5}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$
Er ³⁺	$4f^{11} {}^4I_{15/2}$	$\frac{6}{5}$	$\frac{2^2}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 7}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2^3}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$
Tm ³⁺	$4f^{12} {}^3H_6$	$\frac{7}{6}$	$\frac{1}{3^2 \cdot 11}$	$\frac{2^3}{3^4 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$-\frac{5}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$
Yb ³⁺	$4f^{13} {}^2F_{7/2}$	$\frac{8}{7}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 7}$	$-\frac{2}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$

замена компонент радиус-вектора (x, y, z) и их произведений в декартовой форме на компоненты оператора момента (J_x, J_y, J_z) или их симметризованные произведения

$$xy \rightarrow \frac{1}{2} \left(\hat{J}_x \hat{J}_y + \hat{J}_y \hat{J}_x \right) \text{ и т. п.} \quad (3.71)$$

Отметим, что метод Стивенса относительно удобен только при анализе \hat{V}_{cf} в первом приближении ТВ (при фиксированных SLJ). На рис. 3.9 для иллюстрации представлена картина расщепления терма 7F_6 редкоземельного иона Tb^{3+} под действием \hat{V}_{cf} .

3.7. Учет низкосимметричного КП

Выше мы в основном рассматривали высокосимметричное КП. В случае КП низкой симметрии использование теоретико-групповых методов не дает таких впечатляющих результатов прежде всего из-за проблемы «повторяющихся представлений». Однако во многих практически важных случаях реальное кристаллическое окружение иона в решетке представляет собой лишь относительно слабо искаженное высокосимметричное окружение. В этой ситуации гамильтониан КП может быть представлен в виде суммы

$$\hat{V}_{cf} = \hat{V}_{cf}^{(0)} + \hat{V}_{lscf} \quad (3.72)$$

гамильтониана КП высокой симметрии $\hat{V}_{cf}^{(0)}$ и гамильтониана низкосимметричного КП (НКП).

Слабое НКП рассматривают в рамках теории возмущений. При этом обычно используется разложение \hat{V}_{lscf} по неприводимым тензорным операторам группы высокой

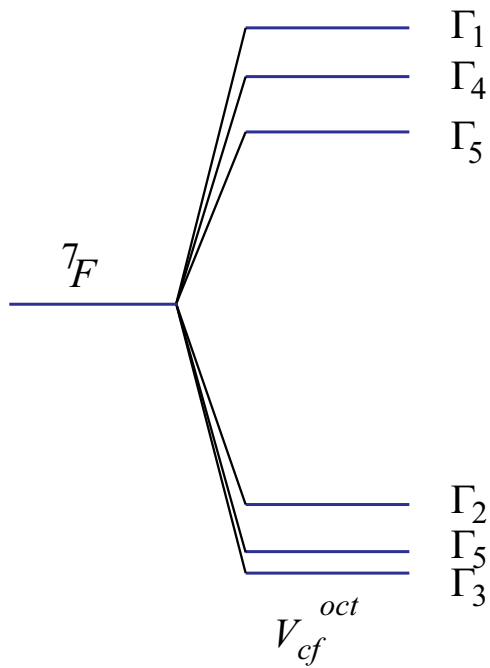


Рис. 3.9. Расщепление терма 7F_6 редкоземельного иона Tb^{3+} под действием слабого кубического КП

симметрии, т. е. симметрии $\hat{V}_{cf}^{(0)}$:

$$\hat{V}_{lscf} = \sum_{\gamma\nu} B_{\gamma\nu}^* \hat{V}_{\nu}^{\gamma}. \quad (3.73)$$

На базисе $|\varkappa\Gamma\mu\rangle$, т. е. СФ оператора $\hat{V}_{cf}^{(0)}$, матрица \hat{V}_{lscf} примет вид

$$\begin{aligned} & \left\langle \varkappa\Gamma\mu \left| \hat{V}_{lscf} \right| \varkappa'\Gamma'\mu' \right\rangle = \\ & = \sum_{\gamma\nu} \left\langle \varkappa\Gamma \left\| B_{\gamma\nu}^* \right\| \varkappa'\Gamma' \right\rangle (-1)^{\Gamma-\mu} \left\langle \begin{matrix} \Gamma & \gamma & \Gamma' \\ -\mu & \nu & \mu' \end{matrix} \right\rangle^*, \end{aligned} \quad (3.74)$$

где $\left\langle \begin{matrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{matrix} \right\rangle$ – коэффициенты Вигнера группы симметрии $\hat{V}_{cf}^{(0)}$, $\left\langle \varkappa\Gamma \left\| B_{\gamma\nu}^* \right\| \varkappa'\Gamma' \right\rangle$ – параметры НКП. В общем случае $D^{(\gamma)} \in D^{(\Gamma)} \times D^{(\Gamma')}$, тогда как при $\varkappa\Gamma = \varkappa'\Gamma'$

$$D^{(\gamma)} \in \begin{cases} [D^{(\gamma)^2}], & \text{если } D^{(\Gamma)} \text{ – обычное представление,} \\ \{D^{(\gamma)^2}\}, & \text{если } D^{(\Gamma)} \text{ – двузначное представление.} \end{cases} \quad (3.75)$$

Здесь $[D^{(\gamma)^2}]$ и $\{D^{(\gamma)^2}\}$ – симметричный и антисимметричный квадраты соответственно. Для кубических групп симметрии $\hat{V}_{cf}^{(0)}$ при $\varkappa\Gamma = \varkappa'\Gamma'$ (именно этот случай имеет место при анализе \hat{V}_{lscf} в первом приближении ТВ) $\gamma = E, T_2$. Естественно, что слагаемое с $\gamma = A_1$ – инвариант группы высокой симметрии – входит в $\hat{V}_{cf}^{(0)}$ и из \hat{V}_{lscf} исключается.

Обратим внимание на существование двух типов «некубического» КП – НКП E -типа и НКП T_2 -типа. Кроме того, необходимо помнить, что анализ НКП существенно зависит от выбора системы координат.

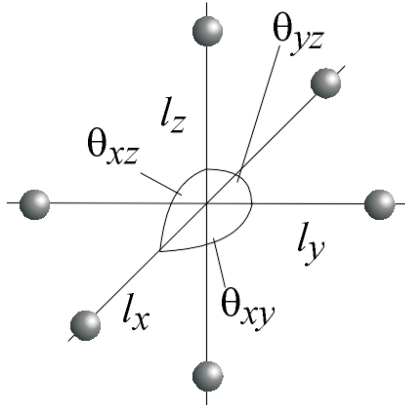
Для T_1 -, T_2 -уровней нулевого приближения, характеризующихся эффективным орбитальным моментом $L = 1$, при

анализе НКП в первом приближении ТВ оператор \hat{V}_{lscf} может быть заменен на эффективный орбитальный оператор

$$\hat{V}_{lscf}^{\text{эф}} = \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha\beta} \left(\widetilde{\hat{L}_\alpha \hat{L}_\beta} - \frac{1}{3} \mathbf{L}^2 \delta_{\alpha\beta} \right), \quad (3.76)$$

где $\widetilde{\hat{L}_\alpha \hat{L}_\beta} = \frac{1}{2} (\hat{L}_\alpha \hat{L}_\beta + \hat{L}_\beta \hat{L}_\alpha)$, $B_{\alpha\beta}$ – симметричная матрица параметров НКП ($\text{Sp } \hat{B} = 0$). При этом слагаемые с $\alpha = \beta$ и $\alpha \neq \beta$ определяются E - и T_2 -вкладами в \hat{V}_{lscf} (3.73) соответственно.

Рассмотрим для иллюстрации T_1 (T_2)-уровень иона, находящегося в центре слабоискаженного октаэдра (рис. 3.10).



$$l_x \sim l_y \sim l_z; \quad \theta_{xy} \sim \theta_{xz} \sim \theta_{yz} \approx \frac{\pi}{2}$$

Рис. 3.10. Геометрия слабоискаженного октаэдра

Искажение октаэдра, сохраняющее центр инверсии, можно полностью описать, задав «тензор деформации»

идеального октаэдра

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{l^2} \sum_n (u_\alpha(n) R_\beta(n) + u_\beta(n) R_\alpha(n)) , \quad (3.77)$$

где $\mathbf{R}(n)$ – радиус-вектор n -атома окружения (лиганда) в идеальном октаэдре, $\mathbf{u}(n)$ – вектор смещения n -атома. При $|\mathbf{u}(n)| \ll l = \overline{R(n)}$

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \left(\frac{l_x}{l} - 1\right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{xy}\right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{xz}\right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{xy}\right) & \left(\frac{l_y}{l} - 1\right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{yz}\right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{xz}\right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{yz}\right) & \left(\frac{l_z}{l} - 1\right) \end{pmatrix}. \quad (3.78)$$

В линейном по малым деформациям октаэдра приближении параметры НКП связаны с $\varepsilon_{\alpha\beta}$:

$$B_{\alpha\beta} = \begin{cases} b_E \varepsilon_{\alpha\beta} , & \alpha = \beta , \\ b_{T_2} \varepsilon_{\alpha\beta} , & \alpha \neq \beta , \end{cases} \quad (3.79)$$

где b_{E,T_2} – константы *электрон-решеточного взаимодействия*. Эти соотношения составляют основу двухпараметрической *деформационной модели* НКП, которая с успехом применяется для анализа НКП в приближении ближайших соседей.

Глава 4

Магнетизм атомов в кристалле

В последние годы активно изучаются оптически индуцированные магнитные фазовые превращения, связанные со специфическими магнитными свойствами возбужденных состояний, однако типичные магнитные свойства кристаллов определяются прежде всего электронной структурой основных состояний магнитных атомов.

4.1. Магнетизм свободного атома

С точностью до учета слагаемых порядка v^2/c^2 уравнение Дирака для электрона во внешнем магнитном поле, характеризуемом векторным потенциалом $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, может быть сведено к уравнению Шредингера с гамильтонианом:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2 + V(\mathbf{r}) - \frac{e}{mc} (\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{H}) . \quad (4.1)$$

Гамильтониан взаимодействия электрона с внешним однородным магнитным полем, когда

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [\mathbf{H} \times \mathbf{r}] , \quad (4.2)$$

имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - \frac{e}{2mc} \left((\hat{\mathbf{l}} + 2\hat{\mathbf{s}}) \cdot \mathbf{H} \right) + \frac{e^2}{8mc^2} [\mathbf{H} \times \mathbf{r}]^2 = \\ &= \hat{H}_0 + \hat{H}_Z + \hat{H}_{dia} , \end{aligned} \quad (4.3)$$

суммы гамильтониана электрона в отсутствии поля, «земановского», или парамагнитного, слагаемого и диамагнитного слагаемого. При этом мы учли, что оператор $\hat{\mathbf{p}}$ коммутирует с $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ и $\hat{\mathbf{I}} = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]$. Представляя

$$\hat{H}_Z = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{H} , \quad (4.4)$$

получаем для $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ – оператора магнитного момента электрона

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\mu_B (\hat{\mathbf{I}} + 2\hat{\mathbf{s}}) , \quad (4.5)$$

где $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc}$ – магнетон Бора, а операторы орбитального и спинового момента выбраны безразмерными. Диамагнитное слагаемое можно представить в виде

$$\hat{H}_{dia} = \frac{e^2}{8mc^2} [(\mathbf{H}^2 \mathbf{r}^2 - (\mathbf{H} \cdot \mathbf{r})^2)] = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 (x^2 + y^2) , \quad (4.6)$$

где ось O_z системы координат выбрана в направлении внешнего поля ($O_z \parallel \mathbf{H}$). Соответствующее среднее значение – диамагнитную энергию – для состояний со сферически симметричным распределением электронной плотности (s -состояние) можно представить как

$$\Delta E_{dia} = \langle \hat{H}_{dia} \rangle = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \langle r^2 \rangle = -\frac{1}{2} \chi_{dia} H^2 , \quad (4.7)$$

где $\chi_{dia} = -\frac{e^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle$ – отрицательная диамагнитная восприимчивость. Магнитный момент свободного атома

$$\hat{\mathbf{M}} = -\mu_B \sum_{i=1}^N (\hat{\mathbf{l}}_i + 2\hat{\mathbf{s}}_i) = -\mu_B (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) . \quad (4.8)$$

Магнитный момент отдельного электрона и полный магнитный момент свободного атома принято выражать через соответствующие суммарные механические моменты

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}} \text{ и } \hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}:$$

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -g_j \mu_B \hat{\mathbf{j}}; \quad \hat{\mathbf{M}} = -g_J \mu_B \hat{\mathbf{J}}, \quad (4.9)$$

где

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)},$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (4.10)$$

причем

$$\hat{\mathbf{S}} = (g_J - 1)\hat{\mathbf{J}}; \quad \hat{\mathbf{L}} = (2 - g_J)\hat{\mathbf{J}}. \quad (4.11)$$

Соотношения (4.11) очень популярны и широко используются на практике, однако нужно помнить, что они носят операторный (матричный) характер и справедливы только в пределах мультиплета с фиксированным значением j или J . В общем случае операторы $\hat{\mathbf{s}}$ и $\hat{\mathbf{l}}$ ($\hat{\mathbf{S}}$ и $\hat{\mathbf{L}}$), в отличие от $\hat{\mathbf{j}}$ ($\hat{\mathbf{J}}$), имеют отличные от нуля недиагональные по квантовым числам j (J) матричные элементы. Действительно, для приведенных матричных элементов имеем:

$$\langle SLJ \| \hat{S} \| SLJ' \rangle = (-1)^{S+L+J'+1} [J, J']^{\frac{1}{2}} \langle S \| S \| S \rangle \left\{ \begin{matrix} S & J & L \\ J' & S & 1 \end{matrix} \right\};$$

$$\langle SLJ \| \hat{L} \| SLJ' \rangle = (-1)^{S+L+J+1} [J, J']^{\frac{1}{2}} \langle L \| L \| L \rangle \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ J' & L & 1 \end{matrix} \right\}. \quad (4.12)$$

Таким образом, зеемановское взаимодействие приводит к смешиванию мультиплетов с различными j (J). Формулы (4.12) позволяют представить выражения для фактора Ланде в виде:

$$(g_J - 1) = (-1)^{S+L+J+1} (2J+1) \frac{\langle S \| S \| S \rangle}{\langle J \| J \| J \rangle} \left\{ \begin{matrix} S & J & L \\ J & S & 1 \end{matrix} \right\}, \quad (4.13)$$

$$(2 - g_J) = (-1)^{S+L+J+1} (2J+1) \frac{\langle L \| L \| L \rangle}{\langle J \| J \| J \rangle} \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ J & L & 1 \end{matrix} \right\}. \quad (4.14)$$

4.2. Магнитный момент атома в кристалле

4.2.1. Частичное и полное замораживание орбитального момента

Наличие кристаллического поля приводит к нарушению сферической симметрии, так что моменты количества движения, как орбитальный \mathbf{L} , так и полный \mathbf{J} , перестают быть интегралами движения, а соответствующие квантовые числа, строго говоря, уже не могут быть использованы для классификации состояний. При этом, естественно, нарушается и достаточно простая и универсальная связь магнитного и механических моментов, имеющая место в свободном атоме. Все это создает определенные трудности в корректном квантовом описании магнетизма атомов в кристаллах. Более того, в отличие от внешнего магнитного поля, стабилизирующего токовые состояния, внутрикристаллическое поле стабилизирует нетоквые состояния атома, приводя, таким образом, к полному или частичному «замораживанию» орбитального момента и орбитального магнетизма.

Все особенности эффекта замораживания орбитального магнетизма внутрикристаллическим электрическим полем наглядно демонстрируются на простейшем примере *np*-электрона. Рис. 4.1 иллюстрирует эффект последовательного действия КП различной симметрии на *np*-электрон, приводящий к частичному или полному замораживанию орбитального момента, а также «размораживающий» эффект магнитного поля. В высокосимметричном кубическом КП трехкратное орбитальное вырождение, а значит и орбитальный момент для *np*-электрона полностью сохраняются. В одноосном КП (тетрагональном, гексагональном, тригональном) с выделенной осью O_z орбитальный *np*-триплет расщепляется на синглет p_z и

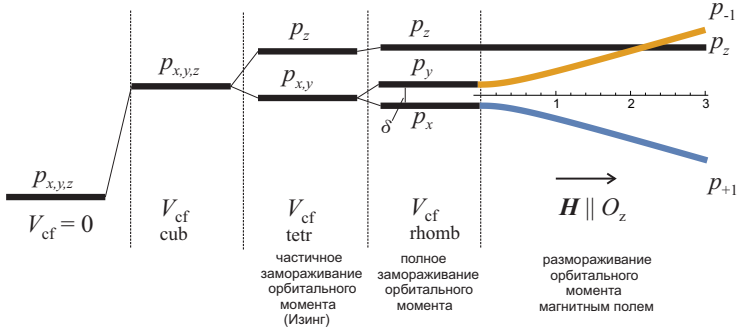


Рис. 4.1. Характер расщепления np -уровня в КП различной симметрии и эффект внешнего магнитного поля

дублет $p_{x,y}$, или $p_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x \pm ip_y)$ с принципиально различным магнитным поведением. Взаимное положение синглета и дублета зависит от знака аксиального КП. В синглетном p_z -состоянии средние значения любой компоненты орбитального момента обращаются в нуль – орбитальный момент полностью заморожен. Однако два состояния $p_{\pm 1}$, или $p_{x,y}$, формируют так называемый *изинговский* дублет с двумя возможными ориентациями орбитального и соответствующего магнитного момента – по и против оси O_z соответственно, причем независимо от ориентации внешнего магнитного поля. Для такого изинговского дублета можно говорить о частичном замораживании орбитального магнетизма. Дальнейшее понижение симметрии КП до ромбической приведет к полному снятию вырождения с формированием трех синглетов с полностью замороженным орбитальным моментом.

Рис. 4.2а наглядно иллюстрирует «замораживающий» эффект низкосимметричного ромбического КП для изинговского дублета $p_{x,y}$. При $T=0$ и в отсутствие ромбического расщепления орбитальный магнитный момент $p_{x,y}$ -

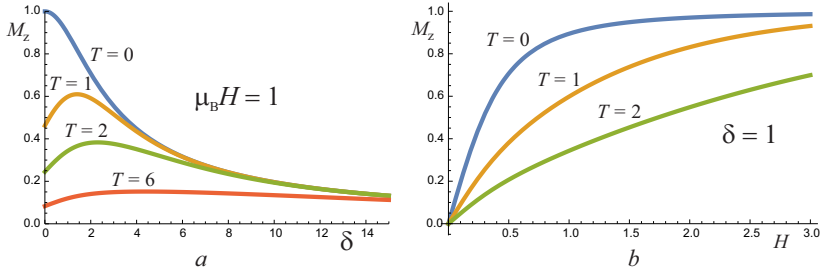


Рис. 4.2. Магнитный момент (μ_B) p -электрона в низкосимметричном КП:
 a – зависимость изинговского магнитного момента $p_{x,y}$ дублета от параметра δ ромбического КП во внешнем магнитном поле $H \parallel O_z$ (δ и kT в единицах $\mu_B H = 1$); b – зависимость изинговского магнитного момента $p_{x,y}$ квазидублета ($\delta = 1$) от внешнего магнитного поля $H \parallel O_z$ ($\mu_B H$ и kT в единицах δ)

электрона направлен по оси O_z и равен максимальному значению $M_z = 1 \mu_B$ при любом отличном от нуля внешнем магнитном поле $H_z \neq 0$. Однако «включение» и рост ромбического КП приводят к резкому подавлению величины магнитного момента. Так, при $\delta = 10 \mu_B H$, что соответствует малому расщеплению дублета $\delta \approx 10$ К при $H \approx 1$ Тесла, магнитный момент падает в пять раз (см. рис. 4.2a). При конечных температурах зависимость $M_z(\delta)$ во внешнем магнитном поле имеет нетривиальный характер с наличием более или менее выраженного максимума при $\delta \sim kT$. Рис. 4.2b иллюстрирует «размораживающий» эффект внешнего магнитного поля. При $T = 0$ магнитный момент практически достигает насыщения уже в поле $\mu_B H \sim \delta$, хотя рост температуры может существенно задержать этот процесс. При практическом использовании приведенных результатов нужно учитывать, что обычно величина энергии низкосимметричного КП существенно превосходит энергию взаимодействия с внешним магнитным полем даже для сверхсильных полей ~ 100 Тесла.

В схеме сильного и среднего КП без учета спин-орбитального взаимодействия магнитный момент, связанный с кубическим кристаллическим термом $^{2S+1}\Gamma$ можно представить как

$$\hat{\mu} = \begin{cases} -g_S \mu_B \hat{\mathbf{S}}, & A_1-, A_2-, E\text{-термы}, \\ -\mu_B (g_L \hat{\mathbf{L}}_{ef} + g_S \hat{\mathbf{S}}), & T_1-, T_2\text{-термы}, \end{cases} \quad (4.15)$$

где учтено замораживание орбитального момента для A_1 , A_2 , E -термов и наличие эффективного орбитального момента $L_{ef} = 1$ для термов T_1 , T_2 , g_L – эффективный орбитальный фактор Ланде, $g_S = 2$. Отметим, что фактор g_L может быть как положительным, так и отрицательным. Например, для терма 4T_1 иона Co^{3+} $g_L = -3/2$, тогда как для терма 4T_2 $g_L = 1/2$. Расчет g_L проводится на основе соотношения

$$\left\langle \kappa \Gamma \mu \left| \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{l}}_i \right| \kappa \Gamma \mu' \right\rangle = g_L \left\langle \Gamma \mu \left| \hat{\mathbf{L}}_{ef} \right| \Gamma \mu' \right\rangle. \quad (4.16)$$

Аналогично случаю np -электрона понижение симметрии КП может привести как к полному замораживанию орбитального вклада в магнитный момент T_1 -, T_2 -термов, так и к появлению своеобразной анизотропии орбитального магнетизма «изинговского» типа. Например, при аксиальном искажении кубического КП с осью симметрии C_4 (тетрагональное искажение) орбитальный триплет T_1 расщепится на синглет $|T_1 0\rangle$ и дублет $|T_1 \pm 1\rangle$. Если для синглета орбитальный момент полностью замораживается, то для дублета отлична от нуля проекция эффективного орбитального момента $L_{ef} = 1$ на ось C_4 , которая может принимать лишь два значения $M_L = \pm 1$. Следовательно, орбитальный магнитный момент для дублета может быть направлен только по (или против) оси C_4 . Взаимодействие

с магнитным полем в этом случае будет иметь своеобразный вид:

$$\hat{V}_Z = \mu_B g_L \hat{L}_z H_z + 2\mu_B \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{H}. \quad (4.17)$$

4.2.2. Магнитный момент редкоземельного иона в кристалле

С учетом сильного спин-орбитального взаимодействия в схеме SLJ -связи атомные уровни в КП представляют набор штарковских Γ -мультиплетов, характеризующихся в случае кубической симметрии КП эффективным моментом $J_{ef} = 0$ ($A_1 \equiv \Gamma_1$, $A_2 \equiv \Gamma_2$, $E \equiv \Gamma_3$ – мультиплеты некрамерсовских ионов); $J_{ef} = 1/2$ (крамерсовские дублеты Γ_6 , Γ_7); $J_{ef} = 1$ (некрамерсовские триплеты $T_1 \equiv \Gamma_4$, $T_2 \equiv \Gamma_5$); $J_{ef} = 3/2$ (крамерсовский квартет Γ_8). Магнитный момент штарковского мультиплета принимает вид

$$\hat{\mu} = 0 \quad \text{для } \Gamma_1-, \Gamma_2-, \Gamma_3\text{-мультиплетов}, \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mu} = -\beta g_\Gamma \hat{\mathbf{J}}_{ef} \quad &\text{для } \Gamma_6-, \Gamma_7\text{-дублетов } (J_{ef} = 1/2) \\ &\text{и } \Gamma_4-, \Gamma_5\text{-триплетов } (J_{ef} = 1), \end{aligned} \quad (4.19)$$

$$\hat{\mu} = -\beta g_\Gamma \hat{\mathbf{J}}_{ef} - \beta f_\Gamma \hat{\mathbf{J}}_{ef}^3 \quad \text{для } \Gamma_8\text{-квартета}. \quad (4.20)$$

Обратим внимание на оригинальный вид связи магнитного момента и эффективного спина для крамерсовского квартета. Действительно, соотношения (4.19), (4.20) можно рассматривать как разложения оператора магнитного момента по неприводимым тензорным операторам нечетного ранга, действующим в пространстве $|S\mu\rangle$ -функций эффективного спина.

В соответствии с теоремой Вигнера–Эккарта (правило треугольника) ранг не может превышать величины $2S$. Для эффективного спина $1/2$ (крамерсовские дублеты) и

1 это будет только оператор первого ранга – сам эффективный спин, а для спина 3/2 это будут операторы ранга 1 и 3 – сам эффективный спин и кубические комбинации его компонент соответственно.

В низкосимметричном КП с симметрией не выше ромбической для ионов с нечетным числом электронов штарковская структура представляет собой набор *крамерсовских дублетов* с эффективным спином $S = 1/2$, магнитным моментом $\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\mu_B \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{g}} \hat{\mathbf{S}}$, где $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{g}}$ – g -тензор.

Для ионов с четным числом электронов понижение симметрии КП может привести к формированию *некрамерсовских дублетов* (типа дублета $|T_1 \pm 1\rangle$, рассмотренного выше), которым также можно приписать эффективный спин 1/2 и магнитный момент $\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\mu_B \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{g}} \hat{\mathbf{S}}$ с анизотропным g -тензором. Для дублета $|T_1 \pm 1\rangle$ g -тензор будет иметь вид ($z \parallel C_4$):

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

Дальнейшее понижение симметрии КП приведет и к полному снятию вырождения с формированием системы штарковских синглетов. В этом случае иногда реализуется интересная ситуация *квазидублетов* или пар изолированных близких синглетов, смешиваемых магнитным полем. Рассмотрим один пример. Пусть ψ_1 и ψ_2 – вещественные волновые функции двух близких уровней, Δ – разность энергий между ними (рис. 4.3). В отсутствие внешнего магнитного поля эффективный гамильтониан атома на базисе ψ_1 - и ψ_2 -функций будет иметь простой матричный вид:

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} -\frac{\Delta}{2} & 0 \\ 0 & +\frac{\Delta}{2} \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

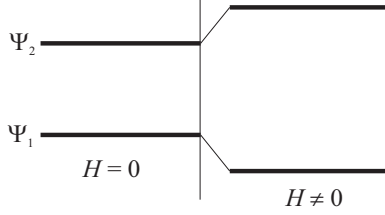


Рис. 4.3. Квазидублет во внешнем поле

Предположим, что состояния ψ_1 и ψ_2 взаимодействуют друг с другом во внешнем поле $\mathbf{H} \parallel z$, причем

$$\langle \psi_1 | (L_z + 2S_z) | \psi_2 \rangle = -\langle \psi_2 | (L_z + 2S_z) | \psi_1 \rangle = -\frac{i}{2} g_{\parallel}, \quad (4.23)$$

где g_{\parallel} – некоторая константа. Матрица \hat{V}_Z на базисе функций ψ_1, ψ_2 будет иметь вид

$$\hat{V}_Z = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} g_{\parallel} \beta H_z \\ \frac{i}{2} g_{\parallel} \beta H_z & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

Вводя эффективный спин (псевдоспин) $s = 1/2$ и идентифицируя нетокковые состояния ψ_1, ψ_2 с состояниями $|+1/2\rangle, |-1/2\rangle$ соответственно, представим полный гамильтониан как

$$\hat{H} = -\Delta \hat{s}_z + \beta g_{\parallel} H_z \hat{s}_y, \quad (4.25)$$

где \hat{s}_z и \hat{s}_y – соответствующие спиновые матрицы Паули. Вводя новый токовый базис $\phi_{\pm 1}$:

$$\phi_{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 \pm i \psi_2), \quad (4.26)$$

представим полный гамильтониан как

$$\hat{H} = \beta g_{\parallel} H_z \hat{s}_z - \Delta \hat{s}_x. \quad (4.27)$$

Таким образом, взаимодействие квазидублета с внешним магнитным полем, как и во всех предыдущих случаях, можно описать эффективным гамильтонианом

$$V_Z^{ef} = \mu_B \hat{\mathbf{S}} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{g}} \mathbf{H}$$

с g -тензором предельно анизотропного вида (4.21) и наличием «начального» расщепления Δ .

Отметим, что ионы, для которых характерна предельная анизотропия g -тензора основного дублета или квазидублета, носят название *изинговских* (*Ising*) ионов. Магнитный момент такого иона может быть направлен только вдоль определенной оси независимо от направления внешнего поля.

4.2.3. Спин-орбитальное взаимодействие и частичное размораживание орбитального момента в кристаллах. Эффективный g -тензор

Естественно, что в нерелятивистском приближении кристаллические термы $^{2S+1}\Gamma$ с полностью замороженным орбитальным моментом, например кубические термы $^{2S+1}A_1, A_2, E$, характеризуются чисто спиновым магнитным моментом. Однако учет спин-орбитального (\hat{V}_{so}) и орбитального зеемановского ($\hat{H}_Z^{orb} = \mu_B (\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{H})$) взаимодействий в высших порядках ТВ приводит к ряду интересных эффектов, среди которых отметим частичное размораживание орбитального вклада в магнитный момент с появлением в общем случае анизотропной связи магнитного момента и спина вида

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\mu_B \hat{\mathbf{S}} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{g}}, \quad (4.28)$$

где

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} + \Delta g_{ij} \quad (4.29)$$

и Δg_{ij} – добавка к g -тензору.

Эффективный гамильтониан, описывающий эффект совместного действия \hat{V}_{so} и \hat{H}_Z^{orb} для кубических термов $^{2S+1}\Gamma$, $\Gamma = A_1, A_2, E$ с замороженным орбитальным моментом, легко представить в неприводимой тензорной форме как

$$\hat{V}_Z^{(2)} = \mu_B \sum_{\gamma} \Delta g_{\gamma} \left(\left[\hat{V}^{\gamma}(\Gamma) \times \hat{S}^{T_1} \right]^{T_1} \cdot \mathbf{H}^{T_1} \right), \quad (4.30)$$

где $\hat{V}_{\nu}^{\gamma}(\Gamma)$ – орбитальный неприводимый тензорный оператор, действующий в пространстве $|\Gamma\mu\rangle$ -функций согласно теореме Вигнера–Эккарта

$$\langle \Gamma\mu | \hat{V}_{\nu}^{\gamma}(\Gamma) | \Gamma\mu' \rangle = (-1)^{\Gamma-\mu} \left\langle \begin{matrix} \Gamma & \gamma & \Gamma \\ -\mu & \nu & \mu' \end{matrix} \right\rangle^*. \quad (4.31)$$

Для параметров эффективного гамильтониана имеем

$$\Delta g_{\gamma} = \sum_{\Gamma'} \frac{2[\gamma]}{\sqrt{3}\langle S||S||S \rangle} \left[\begin{matrix} T_1 & T_1 & \gamma \\ \Gamma & \Gamma & \Gamma' \end{matrix} \right] \frac{\lambda_{SE;S\Gamma'}^{(1T_1)} \langle \Gamma' || L || \Gamma \rangle}{E_{S\Gamma'} - E_{S\Gamma}}, \quad (4.32)$$

где $^{2S+1}\Gamma'$ – кристаллические термы, примешиваемые к $^{2S+1}\Gamma$ -терму за счет \hat{H}_Z^{orb} , $\left(\begin{matrix} T_1 & T_1 & \gamma \\ \Gamma & \Gamma & \Gamma' \end{matrix} \right)$ – 6Г-символ.

Прежде всего, обратим внимание на хундовский терм $^6A_{1g}$ конфигурации $3d^5$ (ионы Mn^{2+} , Fe^{3+}), для которого рассматриваемый эффект обращается в нуль из-за отсутствия термов $^6T_{2g}$ в этой конфигурации. Этот результат указывает на «устойчивость» чисто спинового значения g -фактора для таких ионов. Слагаемое с $\gamma = A_1$ в общем случае сводится к эффективному изотропному спиновому зеемановскому взаимодействию: $\Delta \hat{H}_Z^{spin} = \Delta g_{A_1} \mu_B (\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{H})$, что может быть учтено введением изотропной поправки

$\Delta g_0 = \Delta g_{A_1}$ к спиновому g -фактору g_e . Это слагаемое оказывается единственным отличным от нуля для орбитальных синглетов $^4A_{2g}$ конфигурации $3d^3$ (ионы Cr^{3+} , Mn^{4+}) и $^3A_{2g}$ конфигурации $3d^8$ (ионы Ni^{2+} , Cu^{3+}). В первом случае мы имеем дело с примешиванием терма $^4T_{1g}$ и отрицательным знаком Δg_0 , а во втором – с примешиванием терма $^3T_{1g}$ и положительным знаком Δg_0 .

Для орбитальных дублетов $\Gamma = E$, кроме варианта $\gamma = A_1$, возможен и нетривиальный вариант $\gamma = E$. Это анизотропное слагаемое удобно рассматривать в схеме сложения орбитального квазимоента E и спина в полный квазимомент кубических мультиплетов. Например, хундовский терм 5E конфигурации $t_{2g}^3e_g$ иона Mn^{3+} расщепится на A_1 -, A_2 -, E -, T_1 -, T_2 -мультиплеты, а терм 2E конфигурации $t_{2g}^6e_g^3$ иона Cu^{2+} даст единственный $\Gamma_8 = \Gamma_6 \times \Gamma_2$ -мультиплет. В результате слагаемое $\Gamma = E$ мы можем свести к эффективному зеемановскому взаимодействию для T_1 -, T_2 -, или Γ_8 -мультиплетов соответственно.

Вводя псевдоспиновый формализм, в котором два состояния $|E0\rangle$ ($\propto d_{z^2}$) $|E2\rangle$ ($\propto d_{x^2-y^2}$) ассоциируются с состояниями $|+1/2\rangle$ и $|-1/2\rangle$ псевдоспина $s = 1/2$ соответственно, и учитывая, что операторы \hat{V}_0^E и \hat{V}_2^E на этом базисе эквивалентны операторам $-\hat{s}_z$, \hat{s}_x соответственно, представим слагаемое с $\gamma = E$ в виде эффективного гамильтониана

$$\begin{aligned} \hat{V}_Z^{(2)} = \frac{\mu_B}{2} \Delta g_E \left[\hat{s}_z \left(3\hat{S}_z H_z - (\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{H}) \right) - \right. \\ \left. - \sqrt{3} \hat{s}_x \left(\hat{S}_x H_x - \hat{S}_y H_y \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Идеализированная «кубическая» ситуация на практике нарушается наличием достаточно сильного НКП: $\hat{V}_{so}^{(2)} \ll \hat{V}_{lsf} \ll \hat{V}_{cub}$. Дело в том, что в этом случае НКП E -типа приводит к «замораживанию» E -псевдоспина, так

что гамильтониан $\hat{V}_Z^{(2)}$ после проектирования на основное орбитальное состояние фактически сводится к гамильтониану эффективного спинового зеемановского взаимодействия с эффективным магнитным моментом

$$\Delta\hat{\mu} = -\mu_B\Delta\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{g}}\hat{\mathbf{S}}, \quad (4.34)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta g_{zz} &= \Delta g_0 + \Delta g_E \langle \hat{s}_z \rangle, \\ \Delta g_{xx} &= \Delta g_0 + \Delta g_E \left(-\frac{1}{2} \langle \hat{s}_z \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle \hat{s}_x \rangle \right), \\ \Delta g_{yy} &= \Delta g_0 + \Delta g_E \left(-\frac{1}{2} \langle \hat{s}_z \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle \hat{s}_x \rangle \right) \end{aligned} \quad (4.35)$$

представляют собой добавки к g -тензору. Интересно, что параметры Δg_E и Δg_0 связаны простым соотношением: $\Delta g_E = -\frac{3}{\sqrt{2}}\Delta g_0$.

Обычно даже слабое НКП полностью снимает орбитальное вырождение, а с другой стороны существенно превышает спин-орбитальное и зеемановское взаимодействия, что делает более разумной традиционную схему расчета $\hat{V}_Z^{(2)}$, в которой НКП включено в нулевое приближение. Рассмотрим пример иона с конфигурацией $3d^9(\text{Cu}^{2+})$ в слабоискаженном октаэдрическом КП (конфигурация $3d^9$ эквивалентна $3d$ -дырке) или иона с конфигурацией $3d^1(\text{Ti}^{3+})$ в слабоискаженном тетраэдрическом КП. В том и другом случае энергетический спектр будет иметь вид, подобный представленному на рис. 4.4. Поправка второго приближения ТВ к энергии основного состояния с учетом $\hat{V} = \hat{V}_{so} + \hat{V}_Z$ определяется через собственные числа мат-

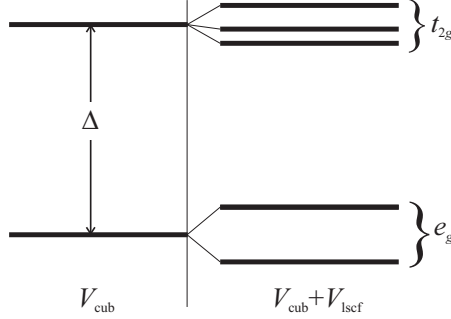


Рис. 4.4. Типичный спектр энергии d -электрона/дырки в слабоискаженном кубическом/октаэдрическом поле

рицы, действующей в спиновом пространстве

$$\left\langle \frac{1}{2}\mu_1 \left| \hat{V}^{(2)} \right| \frac{1}{2}\mu_2 \right\rangle = \sum_{f\mu} \frac{\langle 0\mu_1 | \hat{V} | f\mu \rangle \langle f\mu | \hat{V} | 0\mu_2 \rangle}{E_0 - E_f}, \quad (4.36)$$

где $|0\rangle$ и $|f\rangle$ – орбитальные ВФ основного и возбужденных состояний.

Выделяя в (4.36) линейное по внешнему полю \hat{H} слабое и учитывая, что при этом «работает» только орбитальная часть \hat{V}_Z (спиновая часть \hat{V}_Z не дает вклада в недиагональные ($f \neq 0$) матричные элементы), представим (4.36) в виде матрицы эффективного спинового оператора

$$\Delta \hat{V}_Z^{ef} = -2\mu_B \zeta_{3d} S_\alpha \Lambda_{\alpha\beta} H_\beta, \quad (4.37)$$

где ζ_{3d} – одноэлектронная константа спин-орбитальной связи,

$$\begin{aligned}\Lambda_{\alpha\beta} &= \sum_f \frac{\langle 0 | l_\alpha | f \rangle \langle f | l_\beta | 0 \rangle}{E_f - E_0} \approx \frac{1}{\Delta} \sum_{f=t_{2g}} \langle 0 | l_\alpha | f \rangle \langle f | l_\beta | 0 \rangle = \\ &= \frac{1}{\Delta} \langle 0 | l_\alpha l_\beta | 0 \rangle = \frac{1}{\Delta} \langle 0 | l_\beta l_\alpha | 0 \rangle ,\end{aligned}\tag{4.38}$$

где учтено, что матрица орбитального момента на базисе e_g -состояния является нулевой и, кроме того, $E_f - E_0 \approx \Delta$ для всех t_{2g} -состояний. Добавляя $\Delta \hat{V}_Z^{ef}$ к эффективному оператору зеемановского взаимодействия первого приближения ТВ, мы получим \hat{V}_Z^{ef} в виде

$$\hat{V}_Z^{ef} = \mu_B \hat{\mathbf{S}} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{g}} \mathbf{H} \tag{4.39}$$

с g -тензором в форме (4.35), причем

$$\Delta g_{\alpha\beta} = -2\zeta_{3d}\Lambda_{\alpha\beta} = -\frac{2\zeta_{3d}}{\Delta} \langle 0 | l_\alpha l_\beta | 0 \rangle \tag{4.40}$$

есть симметричная анизотропная добавка к спиновому g -фактору, определяющая эффективный вклад орбитального зеемановского взаимодействия. Анизотропия тензора $\Delta g_{\alpha\beta}$ определяется только характером низкосимметричного КП и приводит, в частности, к зависимости зеемановского расщепления спинового дублета от направления внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей. В системе координат, связанной с главными осями g -тензора, величина зеемановского расщепления, а значит, и частота ЭПР для центра (атом, ион, молекула) со спином $S = 1/2$

$$\Delta E = h\nu_{res} = \mu_B g_{ef} H , \tag{4.41}$$

где эффективный g -фактор

$$g_{ef} = [g_x^2 l_x^2 + g_y^2 l_y^2 + g_z^2 l_z^2]^{1/2} \quad (4.42)$$

зависит от ориентации внешнего магнитного поля через направляющие косинусы $l_{x,y,z}$.

Учитывая, что $\lambda > 0$ для оболочек, заполненных менее чем наполовину, и $\lambda < 0$ для оболочек, заполненных более чем наполовину, мы приходим к выводу о понижении значений эффективного g -фактора относительно $g_e = 2.0023$ в первом случае и его повышении во втором.

4.3. КП и одноионная магнитная анизотропия

Понятие одноионной магнитной анизотропии как части энергии иона, зависящей от пространственной ориентации магнитного момента, является одним из важнейших в классической теории магнетизма. Ее природа напрямую связана с кристаллическим полем, однако последовательная квантовая теория магнитной анизотропии предполагает учет как КП, так и спин-орбитального взаимодействия.

Гамильтониан кристаллического поля фактически представляет собой гамильтониан *орбитальной анизотропии* в том смысле, что он включает орбитально-анизотропные операторы типа $C_q^k(\theta, \phi)$ ($\hat{V}_q^k(L)$) с $k \neq 0$, неинвариантные относительно произвольных поворотов в трехмерном пространстве, и приводит к снятию $(2L + 1)$ -кратного орбитального вырождения, характерного для изотропного гамильтониана свободного атома. Гамильтониан *орбитальной анизотропии* нужно отличать от *орбитальной анизотропии* как части энергии атома, зависящей от пространственной ориентации орбитального момента. Дело в том, что последняя заранее предполагает

наличие «незамороженного» орбитального момента. Определенное смешение этих понятий возникает при использовании метода эквивалентных операторов. Так, например, гамильтониан КП ромбической симметрии для атомного p -электрона может быть представлен эффективным оператором

$$\hat{V}_{lscf} = k_1 \hat{L}_x^2 + k_2 \hat{L}_y^2 + k_3 \hat{L}_z^2 \quad (4.43)$$

с $k_1 \neq k_2 \neq k_3$. Собственными состояниями гамильтониана будут нетокковые p_x -, p_y -, p_z -состояния с полностью замороженным орбитальным моментом. В то же время гамильтониан \hat{V}_{lscf} можно сравнить с энергией орбитальной анизотропии вида

$$E_{an} = k_1 L_x^2 + k_2 L_y^2 + k_3 L_z^2, \quad (4.44)$$

где L_x, L_y, L_z – компоненты классического вектора орбитального момента. Ясно, что в зависимости от соотношения констант анизотропии k_1, k_2, k_3 минимуму энергии соответствует та или иная ориентация орбитального момента. Налицо принципиально разная физика при, казалось бы, полном внешнем сходстве квантового и классического подходов.

Несмотря на замораживание орбитального момента, кристаллическое электрическое поле, тем не менее, является важнейшим источником *одноионной магнитной анизотропии* – зависимости энергии иона в кристалле от ориентации суммарного магнитного момента. Однако реально наблюдаемый эффект существенно зависит от соотношения между кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием. Ниже мы рассмотрим несколько ситуаций, типичных для редкоземельных $4f$ -ионов и $3d$ -ионов группы железа в низкосимметричном и высокосимметричном КП.

4.3.1. Слабое кристаллическое поле и одноионная магнитная анизотропия

Для редкоземельных ионов $V_{so} \gg V_{cf}$ и сильное в сравнении с КП спин-орбитальное взаимодействие приводит к жесткой связи спинового и орбитального движения со сложением \mathbf{S} и \mathbf{L} в полный момент атома \mathbf{J} . КП в этом случае воздействует на полный момент, определяя одноионную магнитную анизотропию – зависимость энергии отдельного атома (иона) от ориентации полного механического и магнитного моментов. Гамильтониан \hat{V}_{cf} в терминах неприводимых тензорных операторов \hat{U}_q^k (3.62) или эквивалентных операторов Стивенса (3.70) непосредственно служит гамильтонианом одноионной магнитной анизотропии \hat{V}_{SIA} (*single-ion anisotropy*). Естественно, что нужно отличать гамильтониан \hat{V}_{SIA} от энергии магнитной анизотропии E_{SIA} .

В простейшем приближении молекулярного поля, например, для аксиальной анизотропии второго порядка имеем

$$\begin{aligned}\hat{V}_{SIA} &= A_{20} C_0^2 = \frac{3}{2} \alpha A_{20} \left[\hat{J}_z^2 - \frac{1}{3} J(J+1) \right] \rightarrow \\ E_{SIA} &= \frac{3}{2} \alpha A_{20} \left\langle \left\langle \hat{J}_z^2 - \frac{1}{3} J(J+1) \right\rangle \right\rangle C_0^2(\mathbf{J}) = \\ &= k \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right),\end{aligned}\tag{4.45}$$

где

$$k = \frac{9}{4} \alpha A_{20} \left\langle \left\langle \hat{J}_z^2 - \frac{1}{3} J(J+1) \right\rangle \right\rangle\tag{4.46}$$

есть константа анизотропии второго порядка, $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ – термодинамическое среднее, θ – полярный угол ориентации

вектора \mathbf{J} . Приближение молекулярного поля в магнетиках позволяет простейшим образом перейти от оператора магнитной анизотропии \hat{V}_{an} к энергии анизотропии. При этом

$$\begin{aligned}\langle\langle V_q^k(S) \rangle\rangle_T &= \langle\langle V_0^k(S) \rangle\rangle_T C_q^k(\mathbf{S}), \\ \langle\langle V_0^k \rangle\rangle &= \langle\langle V_0^k \rangle\rangle_{T=0} \rho_k(T).\end{aligned}\quad (4.47)$$

Здесь C_q^k – сферическая тензорная гармоника, $\langle\langle V_q^k \rangle\rangle$ – термодинамическое среднее, причем

$$\langle\langle V_0^k \rangle\rangle_{T=0} = \begin{pmatrix} S & k & S \\ -S & 0 & S \end{pmatrix},$$

а $\rho_k(T)$ – характерный температурный фактор, определяющий температурную зависимость средних для тензоров k -ранга:

$$\begin{aligned}\rho_0 &= 1; \quad \rho_1 = B_S(T) = \frac{\langle S_z \rangle}{S}; \quad \rho_2 = \frac{\langle 3S_z^2 - S(S+1) \rangle}{S(2S-1)}; \\ \rho_3 &= -\frac{[3S(S+1) - 1]S_z + SS_z^3}{S(S-1)(2S-1)}; \quad \rho_k(T=0) = 1.\end{aligned}\quad (4.48)$$

Константы магнитной анизотропии порядка k для редкоземельных ионов при низких температурах могут достигать очень больших величин порядка 0.01 эВ/ион ≈ 100 К/ион.

4.3.2. Одноионная спиновая анизотропия второго порядка для $3d$ -ионов в кристаллах

Для $3d$ -ионов в кристаллах орбитальный момент, как правило, «заморожен», спин-орбитальное взаимодействие невелико, но, тем не менее, оно приводит к влиянию КП

на спиновое движение и появлению спиновой анизотропии. Этот эффект рассчитывается в высших порядках теории возмущений.

В стандартной декартовой форме эффективный гамильтониан одноионной спиновой анизотропии второго порядка имеет вид

$$\hat{H}_{SIA} = \hat{\mathbf{S}} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{K}} \hat{\mathbf{S}} = \sum_{ij} K_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j, \quad (4.49)$$

где K_{ij} – компоненты безшпурового симметричного тензора констант анизотропии. Популярна также форма записи \hat{H}_{SIA} в виде

$$\hat{H}_{SIA} = K(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n}_1)(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n}_2), \quad (4.50)$$

где \mathbf{n}_1 и \mathbf{n}_2 – некоторые единичные векторы. В частном случае, когда $\mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2 = \mathbf{n}$, мы получаем гамильтониан одноосной анизотропии

$$\hat{H}_{SIA} = K(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n})^2 \quad (4.51)$$

типа «легкая ось» при $K < 0$ или типа «легкая плоскость» при $K > 0$.

Легко показать, что в рамках модели, использованной для получения орбитальной поправки к спиновому g -тензору, мы автоматически получаем для эффективного гамильтониана второго приближения ТВ с учетом только спин-орбитального взаимодействия стандартное выражение \hat{H}_{SIA} с константами анизотропии

$$K_{ij} = -\zeta_{3d}^2 \Lambda_{ij} = -\frac{1}{2} \zeta_{3d} \Delta g_{ij}, \quad (4.52)$$

выражаемыми непосредственно через анизотропную добавку к g -тензору.

Для более общего и полного анализа анизотропии ниже мы используем метод НТО. Рассмотрим прежде всего эффективный гамильтониан, соответствующий спин-орбитальному взаимодействию во втором порядке ТВ, для кубических термов $^{2S+1}\Gamma$, $\Gamma = A_1, A_2, E$ с «замороженным» орбитальным моментом.

$$\hat{V}_{so}^{(2)} = \sum_{\gamma} K_{\gamma} \left(\hat{V}^{\gamma}(\Gamma) \cdot \hat{V}^{2\gamma}(S) \right), \quad (4.53)$$

где $\hat{V}_{\nu}^{\gamma}(\Gamma)$ – орбитальный неприводимый тензорный оператор, действующий в пространстве $|\Gamma\mu\rangle$ -функций согласно теореме Вигнера – Экарта:

$$\langle \Gamma\mu | \hat{V}_{\nu}^{\gamma}(\Gamma) | \Gamma\mu' \rangle = (-1)^{\Gamma-\mu} \left\langle \begin{array}{ccc} \Gamma & \gamma & \Gamma \\ -\mu & \nu & \mu' \end{array} \right\rangle^*, \quad (4.54)$$

$\hat{V}_{\nu}^{2\gamma}(S) = \sum_q \alpha_{2q}^{\gamma\nu} V_q^2(S)$ – неприводимые в группе куба линейные комбинации неприводимых тензорных операторов группы вращений $V_q^2(S)$, действующих в пространстве $|SM_S\rangle$ -функций согласно теореме Вигнера – Экарта

$$\langle SM_S | \hat{V}_q^2 | SM_{S'} \rangle = (-1)^{S-M_S} \left(\begin{array}{ccc} S & 2 & S \\ -M_S & q & M_{S'} \end{array} \right). \quad (4.55)$$

Для параметров эффективного гамильтониана имеем

$$K_{\gamma} = \sum_{S'\Gamma'} (-1)^{S+S'} \sqrt{5}[\gamma]^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 2 \\ S & S & S' \end{array} \right\} \times \\ \times \left[\begin{array}{ccc} T_1 & T_1 & \gamma \\ \Gamma & \Gamma & \Gamma' \end{array} \right] \frac{|\lambda_{S\Gamma;S'\Gamma'}^{(1T_1)}|^2}{E_{S'\Gamma'} - E_{S\Gamma}}, \quad (4.56)$$

где $^{2S'+1}\Gamma'$ – кристаллические термы, примешиваемые к $^{2S+1}\Gamma$ -терму за счет \hat{V}_{so} .

Обратим внимание, что из правила треугольника для коэффициента Вигнера в (4.55) следует, что одноионная спиновая анизотропия 2-го порядка (а также и более высокого порядка) для случая $S = \frac{1}{2}$ отсутствует.

Очевидно, что для термов с $S < 1$ ($S = 0, 1/2$), а также орбитальных синглетов $\Gamma = A_1, A_2$, $\gamma = A_1$ и эффективный гамильтониан (4.53) сводится просто к константе. Однако для орбитальных дублетов $\Gamma = E$ с $S \geq 1$, кроме варианта $\gamma = A_1$, возможен и вариант $\gamma = E$, так что мы получим нетривиальный эффект расщепления термина ${}^{2S+1}E$ на ряд кубических мультиплетов. Например, хундовский терм 5E конфигурации $t_{2g}^3 e_g$ иона Mn^{3+} расщепится на A_1^- , A_2^- , E^- , T_1^- , T_2^- -мультиплеты.

Вводя псевдоспиновый формализм, в котором два состояния $|E0\rangle$ ($\propto d_{z^2}$) и $|E2\rangle$ ($\propto d_{x^2-y^2}$) ассоциируются с состояниями $|+1/2\rangle$ и $|-1/2\rangle$ псевдоспина $s = 1/2$ соответственно, и учитывая, что операторы \hat{V}_0^E и \hat{V}_2^E на этом базисе эквивалентны операторам $-\hat{s}_z$, \hat{s}_x соответственно, представим слагаемое с $\gamma = E$ в виде эффективного гамильтониана

$$\hat{V}_{so}^{(2)} = -K_{E0}\hat{s}_z(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + K_{E2}\hat{s}_x(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \quad (4.57)$$

где

$$K_{E0} = -\frac{6K_E}{\sqrt{(2S+3)^{(5)}}}; K_{E2} = \frac{2\sqrt{3}K_E}{\sqrt{(2S+3)^{(5)}}}.$$

Идеализированная «кубическая» ситуация на практике нарушается наличием достаточно сильного НКП: $\hat{V}_{so}^{(2)} \ll \hat{V}_{lscf} \ll \hat{V}_{cub}$. Дело в том, что в этом случае НКП E -типа приводит к «замораживанию» E -псевдоспина, так что гамильтониан $\hat{V}_{so}^{(2)}$ после проектирования на основное орбитальное состояние фактически сводится к гамильтониану эффективной одноионной спиновой анизотропии

второго порядка $\hat{V}_{SIA}^{(2)}$:

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{SIA}^{(2)} &= \sum_{\gamma} K_{\gamma} \left(\langle \hat{V}^{\gamma}(\Gamma) \rangle \cdot \hat{V}^{2\gamma}(S) \right) = \\
&= K_{E0} \langle \hat{s}_z \rangle \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + K_{E2} \langle \hat{s}_x \rangle (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) = \\
&= D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2). \quad (4.58)
\end{aligned}$$

Очевидно, что $\hat{V}_{SIA}^{(2)}$ должен быть инвариантом группы симметрии КП, т. е. включать только инвариантные комбинации операторов. Поэтому для кубических групп симметрии КП спиновая анизотропия второго порядка отсутствует. Для гексагональных, тетрагональных, тригональных групп (аксиальные группы) $\hat{V}_{SIA}^{(2)}$ включает единственное слагаемое с $q = 0$ и обычно записывается в виде

$$\hat{V}_{SIA}^{ax} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]. \quad (4.59)$$

Для ромбической и более низкой симметрии КП $\hat{V}_{SIA}^{(2)}$ всегда может быть сведено к

$$\hat{V}_{SIA}^{rhomb} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right). \quad (4.60)$$

4.3.3. «Деформационная» модель одноионной спиновой анизотропии второго порядка

Одноионная спиновая анизотропия второго порядка для $3d$ -ионов S -типа появляется как результат третьего порядка ТВ с нулевым приближением, соответствующим

либо свободному иону, либо высокосимметричному кубическому окружению, с учетом квадратичных эффектов по спин-орбитальному взаимодействию и линейных по НКП.

$$V_{SIA} = \sum_{\gamma\nu} d_{\gamma} B_{\gamma\nu}^* V_{\nu}^{2\gamma}(S), \quad (4.61)$$

где $B_{\gamma\nu}$ – параметры НКП, $\gamma = E, T_2$, $d_{\gamma} \propto \frac{\lambda^2}{(\Delta E)^2}$ – безразмерные параметры ТВ.

В рамках «деформационной» модели параметры НКП для $3d$ -ионов S -типа в слабоискаженных октаэдрах в линейном приближении пропорциональны компонентам тензора деформации октаэдра соответствующей симметрии:

$$B_{\gamma\nu} = b_{\gamma} \varepsilon_{\nu}^{\gamma}, \quad (4.62)$$

где b_{γ} – параметры электрон-решеточной связи. Таким образом, гамильтониан одноионной спиновой анизотропии второго порядка может быть представлен как

$$V_{SIA} = \sum_{\gamma\nu} K_{\gamma} (\varepsilon^{\gamma} \cdot V^{2\gamma}(S)) , \quad (4.63)$$

где $K_{\gamma} = b_{\gamma} d_{\gamma}$. В приближении молекулярного поля для энергии магнитной анизотропии получим

$$E_{SIA} = \sum_{\gamma\nu} \tilde{K}_{\gamma} (\varepsilon^{\gamma} \cdot C^{2\gamma}(\mathbf{S})) , \quad (4.64)$$

где $C^{2\gamma}(\mathbf{S})$ – симметризованная комбинация тензорных сферических гармоник, аргументом которых является классический вектор \mathbf{S} , $\tilde{K}_{\gamma} = K_{\gamma} \langle \langle V_0^2(S) \rangle \rangle$ фактически являются магнитоупругими константами.

Последнее выражение может быть представлено в декартовой форме как

$$E_{SIA} = \sqrt{\frac{3}{2}} \tilde{K}_E (\epsilon_{11} \alpha_1^2 + \epsilon_{22} \alpha_2^2 + \epsilon_{33} \alpha_3^2) +$$

$$+ \sqrt{6}\tilde{K}_{T_2}(\epsilon_{23}\alpha_2\alpha_3 + \epsilon_{13}\alpha_1\alpha_3 + \epsilon_{12}\alpha_1\alpha_2), \quad (4.65)$$

где α_i – направляющие косинусы вектора \mathbf{S} в локальной системе кубических осей. Для слабоискаженных октаэдрических комплексов Fe^{3+}O_6 в ортоферритах RFeO_3 ($|\epsilon_{ij}| \sim 10^{-2}$): $\tilde{K}_E \approx 20 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{K}_{T_2} \approx 2.5 \text{ cm}^{-1}$.

4.3.4. Одноионная спиновая анизотропия четвертого порядка

Одноионная спиновая анизотропия четвертого порядка появляется, как минимум, в четвертом порядке теории возмущений по спин-орбитальному взаимодействию и в общем случае может быть представлена эффективным спин-гамильтонианом вида

$$\hat{V}_{SIA}^{(4)} = \sum_{\gamma\nu} k_{\gamma\nu}^* \hat{V}_\nu^{4\gamma}(S), \quad (4.66)$$

где мы использовали разложение по «кубическим» неприводимым тензорным операторам $\hat{V}_\nu^{4\gamma}(S) = \sum_q \alpha_{4q}^{\gamma\nu} \hat{V}_q^4(S)$, т. е. линейным комбинациям НТО группы вращений ранга 4, действующим в спиновом пространстве, что автоматически «запрещает» спиновую анизотропию четвертого порядка при $S < 2$. В общем случае: $\gamma = A_1, E, T_1, T_2$, однако обычно рассматривают систему координат, в которой «псевдовекторные» параметры $k_{T_1\nu}$ обращаются в нуль.

Наиболее интересным, а в большинстве случаев и наибольшим является слагаемое с $\gamma = A_1$ – кубическая спиновая анизотропия:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{SIA}^{cub} &= k_{A_1} \hat{V}_0^{4A_1}(S) = \\ &= k_{A_1} \left[\sqrt{\frac{7}{12}} \hat{V}_0^4(S) + \sqrt{\frac{5}{24}} (\hat{V}_4^4(S) + \hat{V}_{-4}^4(S)) \right], \end{aligned} \quad (4.67)$$

или в декартовых компонентах

$$\hat{V}_{SIA}^{cub} = \frac{a}{6} \left[\hat{S}_x^4 + \hat{S}_y^4 + \hat{S}_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right], \quad (4.68)$$

где $a = \frac{5\sqrt{21}}{2} \begin{pmatrix} S & 4 & S \\ -S & 0 & S \end{pmatrix} k_{A_1} = \frac{5\sqrt{3}}{12} k_{A_1}$ при $S=5/2$. Приведем микроскопическое выражение для константы k_{A_1} кубической анизотропии в основном состоянии ${}^6A_{1g}$ ионов Mn^{2+} или Fe^{3+} с конфигурацией $3d^5$, полученное в схеме сильного поля:

$$k_{A_1} = \sum_{iS\Gamma} \left(\sum_j \frac{\lambda_{6A_{1g};j^4T_{1g}}^{(1T_1)} \lambda_{j^4T_{1g};i^{2S+1}\Gamma}^{(1T_1)}}{\Delta E(j^4T_{1g})} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ S & \frac{5}{2} & \frac{3}{2} \end{matrix} \right\} \right)^2 \times \\ \times (-1)^\Gamma \Delta E^{-1}(i^{2S+1}\Gamma) \left\{ \begin{matrix} 2 & 2 & 4 \\ \frac{5}{2} & \frac{5}{2} & S \end{matrix} \right\}, \quad (4.69)$$

где i, j различают кубические термы одинаковой симметрии, ${}^{2S+1}\Gamma$ -термы соответствуют возбужденным термам ${}^4E_g(\times 2)$, ${}^2E_g(\times 7)$, ${}^2T_{2g}(\times 10)$, ${}^4T_{2g}(\times 3)$ (в скобках указано число одинаковых термов), $E(i^{2S+1}\Gamma)$ – энергия соответствующего терма, отсчитываемая от энергии основного ${}^6A_{1g}$ -терма. Основная трудность при расчете k_{A_1} связана с очень большим числом слагаемых в суммах по i, j, S, Γ , а также со сложностью расчета приведенных матричных элементов спин-орбиты при учете смешивания термов одинаковой симметрии.

Численные расчеты, проведенные в схеме сильного поля для иона Fe^{3+} с параметром $10Dq = 12\,200\,cm^{-1}$, при параметрах Рака $B = 700\,cm^{-1}$, $C = 2600\,cm^{-1}$, соответствующих окружению иона Fe^{3+} в ортоферрите $YFeO_3$ дают⁶

$$k_{A_1} = (0.678\zeta_{\pi\sigma}^4 + 0.091\zeta_{\pi\sigma}^3\zeta_{\pi\pi} - 0.460\zeta_{\pi\sigma}^2\zeta_{\pi\pi}^2 -$$

⁶ Moskvin A. S., Bostrem I. G. Cubic anisotropy of rare-earth orthoferrites // Sov. Phys. Solid State. 1979. Vol. 21. P. 628.

$$- 0.045\zeta_{\pi\sigma}\zeta_{\pi\pi}^3 - 0.002\zeta_{\pi\pi}^4) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-1}, \quad (4.70)$$

что при $\zeta_{\pi\sigma} = -3\sqrt{2}\zeta_{3d}$, $\zeta_{\pi\pi} = 3\zeta_{3d}$ и $\zeta_{3d} = 500 \text{ cm}^{-1}$ дает

$$k_{A_1} = 0.78 \text{ cm}^{-1}.$$

Вводя единый фактор орбитальной редукции констант спин-орбитальной связи $\kappa = 0.86$, получаем $k_{A_1}^* \approx 0.43 \text{ cm}^{-1}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными по второй константе анизотропии в YFeO_3 и других орто-ферритах.

Для $3d$ -ионов в кубическом КП спиновая анизотропия появляется, как минимум, в четвертом порядке ТВ и обычно записывается в виде (4.68), причем она появляется только для состояний с $S \geq 2$ ($2S \geq 4$).

В состояниях с замороженным орбитальным моментом магнитный момент $3d$ -иона имеет чисто спиновую природу, так что спиновая анизотропия типа (4.60) или (4.67) будет определять и магнитную одноионную анизотропию соответствующего порядка. Эта анизотропия для $3d$ -ионов в кристаллах, как правило, невелика. Так, для ионов Mn^{2+} , Fe^{3+} в основном ${}^6A_{1g}({}^6S)$ -состоянии обычно $D, E \sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$, $a \sim 0.01 \text{ cm}^{-1}$, хотя в некоторых случаях (например, ионы Mn^{3+} в основном 5E -состоянии) параметры D, E могут достигать величины $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$.

Естественно, что в состояниях $3d$ -ионов с незамороженным или частично замороженным орбитальным моментом (T_{1-} , T_2 -термы) реализуется ситуация, близкая к «редко-земельной», с потенциальными возможностями для достижения очень больших значений энергии одноионной магнитной анизотропии. В сильном КП такая ситуация может наблюдаться, например, для ионов Co^{2+} и Fe^{2+} в основном состоянии с орбитальной симметрией T_{1g}) и T_{2g} соответственно.

4.3.5. Квантовые эффекты в спиновой анизотропии

Рассмотрим особенности квантового и классического поведения анизотропного спинового момента во внешнем магнитном поле, т. е. процесса микроскопического намагничивания на примере спина $S=1$ с одноосной анизотропией типа «легкая плоскость» во внешнем поле, параллельном оси симметрии («трудной» оси). Спин-гамильтониан имеет простой вид:

$$\hat{H} = D \hat{S}_z^2 - 2\mu_B \hat{S}_z H \quad (4.71)$$

с собственными значениями $E_M = D M^2 - 2\mu_B M H$, где $M = 0, \pm 1$ (рис. 4.5). Основное состояние при $D > 0$ соответствует $M = 0$ при $H < H_{cr} = \frac{1}{m_0} D$ ($m_0 = 2\mu_B$) и $M = 1$ при $H > H_{cr}$, что определяет скачкообразный вид «кривой намагничивания» ($T=0$ K), т. е. зависимости магнитного момента от внешнего поля, представленной на рис. 4.5 сплошной линией:

$$m_{qu}(H) = \begin{cases} 0, & H < H_{cr}, \\ m_0, & H \geq H_{cr}. \end{cases}$$

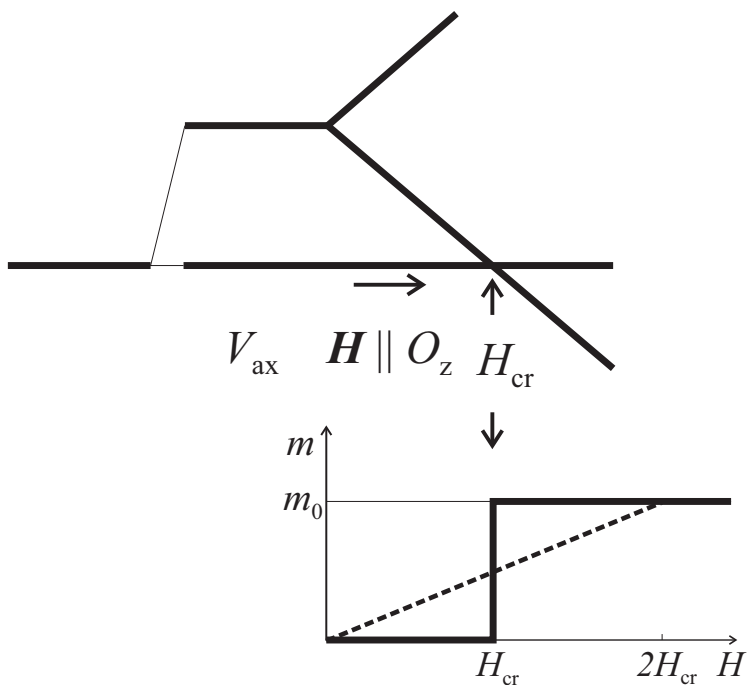


Рис. 4.5. Особенности квантового и классического намагничивания анизотропного спинового момента $S = 1$ с одноосной анизотропией типа «легкая плоскость» ($T = 0$ K)

При классическом описании системы заменим спин-гамильтониан (4.71) энергией анизотропии

$$E_{cl} = D \cos^2 \theta - m_0 H \cos \theta ,$$

где θ – полярный угол ориентации классического спинового момента (а значит, и магнитного момента). Минимизация энергии по θ дает $\cos \theta = \frac{H}{2H_{cr}}$, так что для магнитного

момента получаем:

$$m_{cl}(H) = \begin{cases} m_0 \frac{H}{2H_{cr}}, & H < 2H_{cr}, \\ m_0, & H \geq 2H_{cr} \end{cases}$$

(см. рис. 4.5, пунктирная линия). Таким образом, квантовый скачок заменяется плавной «кривой намагничивания». Легко показать, что при $S > 1$ мы придем к многоступенчатой зависимости $m(H)$, которая в пределе $S \rightarrow \infty$ перейдет в классическую плавную кривую $m_{cl}(H)$.

4.4. Магнитная восприимчивость

В общем случае спиновую восприимчивость в определенном направлении можно выразить через спиновые корреляционные функции

$$\chi_i(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{k_B T} \left(\langle \hat{S}_i^2 \rangle - \langle \hat{S}_i \rangle^2 \right).$$

Представим среднее значение магнитного момента основного состояния свободного иона со спином S во внешнем магнитном поле как

$$\langle M_z \rangle = g\mu_B \langle S_z \rangle = g\mu_B \frac{\sum_M M \exp(\frac{g\mu_B M H}{kT})}{\sum_M \exp(\frac{g\mu_B M H}{kT})} = g\mu_B S B_S(x), \quad (4.72)$$

где

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2S} x - \frac{1}{2S} \coth \frac{x}{2S}$$

есть функция Бриллюэна, $x = \frac{g\mu_B S H}{kT}$.

При высоких температурах и слабых полях

$$B_S(x) \approx \frac{S+1}{3S} x,$$

так что получаем закон Кюри для парамагнитной ориентационной восприимчивости

$$\langle M_z \rangle = \chi H, \chi = \frac{C}{T}, C = \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k},$$

где C – константа Кюри, $\mu_{ef} = g\mu_B\sqrt{S(S+1)}$ – эффективный магнитный момент иона.

Учет НКП приводит к появлению анизотропии парамагнитной восприимчивости, которую в главных осях НКП можно представить в виде

$$\chi_i = \frac{C}{T + \theta_i} = \frac{C}{T} (1 - \frac{\theta_i}{T} + \dots) \quad (i = x, y, z),$$

где θ_i – парамагнитная температура Кюри.

В высокотемпературном приближении $kT \gg |B_{2q}|$ анизотропия парамагнитной восприимчивости R-иона определяется параметрами кристаллического поля второго ранга, т. е. компонентами тензора ГЭП:

$$\frac{\chi_b - \chi_a}{\chi_0} = \sqrt{6} k_R \frac{B_{22}}{kT}; \quad \frac{\chi_c - \chi_0}{\chi_0} = k_R \frac{B_{20}}{kT},$$

или

$$\theta_{pa} = \frac{k_R}{2k} (B_{20} - \sqrt{6} \operatorname{Re} B_{22}),$$

$$\theta_{pb} = \frac{k_R}{2k} (B_{20} + \sqrt{6} \operatorname{Re} B_{22}),$$

$$\theta_{pc} = -\frac{k_R}{k} B_{20},$$

$$\theta_{pab} = -\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{k_R}{k} \operatorname{Im} B_{22},$$

где χ_0 – парамагнитная восприимчивость свободного иона, $k_R = \frac{1}{10} (2J-1)(2J+3) \alpha_R$ (α_R – параметр Стивенса).

Учет возбужденных состояний парамагнитного иона приводит к появлению нового, так называемого поляризационного, или ван-флековского вклада в восприимчивость. Действительно, в квантовомеханическом среднем значении магнитного момента в основном состоянии с учетом зеемановского взаимодействия как возмущения появляется индуцированная полем добавка

$$\langle 0|M_z|0\rangle \rightarrow \langle 0|M_z|0\rangle + 2H_z \sum_f \frac{|\langle 0|M_z|f\rangle|^2}{\Delta_{0f}}, \quad (4.73)$$

где Δ_{0f} – энергия возбужденного f -уровня. Аналогично и для возбужденного f -уровня

$$\begin{aligned} \langle f|M_z|f\rangle \rightarrow \langle f|M_z|f\rangle + 2H_z \sum_f \frac{|\langle 0|M_z|f\rangle|^2}{\Delta_{0f}} - \\ - 2H_z \sum_{f' \neq 0, f} \frac{|\langle f'|M_z|f\rangle|^2}{\Delta_{ff'}}. \end{aligned} \quad (4.74)$$

Для иллюстрации особенностей ван-флековского вклада в восприимчивость рассмотрим хорошо изолированный квазидублет. В этом случае ориентационный вклад в атомную восприимчивость отсутствует, а ван-флековская восприимчивость носит предельно анизотропный (изинговский) характер с единственной отличной от нуля компонентой:

$$\chi_{zz}^{VV} = \frac{g_{\parallel}^2 \beta^2}{2\Delta} \tanh \frac{\Delta}{2kT}. \quad (4.75)$$

Интересно, что в этом случае при низких температурах $kT \ll \Delta$, $\tanh \frac{\Delta}{2kT} \approx 1$ и ван-флековская восприимчивость практически не зависит от температуры: $\chi_{zz}^{VV} \approx \frac{g_{\parallel}^2 \beta^2}{2\Delta}$, тогда как при высоких температурах $kT \gg \Delta$, $\tanh \frac{\Delta}{2kT} \approx \frac{\Delta}{2kT}$ мы приходим к закону Кюри $\chi_{zz}^{VV} \approx \frac{g_{\parallel}^2 \beta^2}{4kT}$ с эффективным магнитным моментом $\mu_{ef} = \frac{\sqrt{3}}{2} g_{\parallel} \beta$.

4.5. Электронный парамагнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – эффект резонансного поглощения электромагнитного излучения микроволновой частоты атомами, ионами, молекулами с отличным от нуля суммарным спиновым моментом, как правило, во внешнем магнитном поле. ЭПР был открыт советским физиком Евгением Константиновичем Завойским в Казанском государственном университете в 1944 г. Спектр ЭПР снимают обычно при фиксированной частоте (≈ 9.5 ГГц, X -диапазон или ≈ 35 ГГц, Q -диапазон).

Метод ЭПР дает уникальную информацию о парамагнитных центрах: валентность, координацию, локальную симметрию и ориентацию осей кристаллического поля, гибридизацию электронов и детальные сведения о химической связи. Метод позволяет определить концентрацию парамагнитных центров.

4.5.1. Угловая зависимость спектра ЭПР

В системе координат, связанной с главными осями g -тензора, величина зеемановского расщепления, а значит и частота ЭПР, для центра (атом, ион, молекула) со спином $S = 1/2$

$$\Delta E = h\nu_{res} = \mu_B g_{ef} H, \quad (4.76)$$

где эффективный g -фактор

$$g_{ef} = [g_x^2 l_x^2 + g_y^2 l_y^2 + g_z^2 l_z^2]^{1/2} \quad (4.77)$$

зависит от ориентации внешнего магнитного поля через направляющие косинусы $l_{x,y,z}$.

Типичный спин-гамильтониан для анализа ЭПР парамагнитных центров предполагает учет зеемановского взаимодействия, сверхтонкого взаимодействия и спиновой анизотропии, которая включает инвариантные в группе локальной точечной симметрии комбинации спиновых операторов четных степеней $k = 2, 4, \dots, k \leq 2S$. Так, для ионов Mn^{2+} , Fe^{3+} с конфигурацией $3d^5$ в высокоспиновом состоянии с $S = 5/2$ в аксиально-искаженном кубическом поле

$$\begin{aligned} \hat{H}_S = g \mu_B (\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}) + D [\hat{S}_z^2 - \frac{35}{12}] + \\ + \frac{a}{6} [\hat{S}_x^4 + \hat{S}_y^4 + \hat{S}_z^4 - \frac{707}{16}] + A (\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}). \end{aligned} \quad (4.78)$$

Глава 5

Молекулярно-кластерные модели

5.1. Метод МО ЛКАО и метод Гайтлера – Лондона

В теории кристаллического поля электронная структура атомов окружения учитывается только в той мере, в какой она определяет вклад в потенциал V_{cf} . Фактически в модели КП квантово-механическое решение многоатомной многоэлектронной задачи сводится к решению задачи об электронных состояниях и энергетическом спектре отдельного выделенного атома (иона) в некотором эффективном поле V_{cf} . Следующим шагом на пути построения более строгой теории атома в кристалле является *молекулярно-кластерное приближение*, в котором решается задача поиска электронных состояний и спектра энергий группы атомов (кластера), включающей выделенный (центральный) атом и его ближайших соседей (лигандов). Остальной кристалл учитывается или введением *сферы Ватсона* – заряженной среды, окружающей кластер с равномерно распределенным зарядом, равным по величине и противоположным по знаку суммарному заряду кластера (для обеспечения условия электронейтральности кристалла), или введением *псевдопотенциала* (аналога КП), позволяющего более реально смоделировать неоднородное электрическое поле решетки.

В теории молекул и кластеров используется два подхода, связанных с различным выбором базиса исходных волновых функций. В методе Гайтлера – Лондона такие

функции определяются через антисимметризованные произведения многоэлектронных атомных функций, соответствующих как начальным конфигурациям, так и конфигурациям с переносом заряда (электрона) между атомами кластера. Так, для кластера Mn–O в MnO набор базисных функций в методе Гайтлера – Лондона будет включать функции

$$\begin{aligned}\psi &= \eta \hat{A} \psi(Mn^{2+}) \psi(O^{2-}), \\ \psi' &= \eta' \hat{A} \psi(Mn^{1+}) \psi(O^{1-}), \\ \psi'' &= \eta'' \hat{A} \psi(Mn) \psi(O),\end{aligned}\tag{5.1}$$

где \hat{A} – оператор антисимметризации, включающий перестановки электронов между ионами.

На практике значительно большее распространение и популярность получил *метод молекулярных орбиталей* (Хунд, Малликен, Ван Флек, Оргел, Гриффитс и др.), в основе которого лежит выбор исходных одноэлектронных функций в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = c_1\varphi_1(\mathbf{r}) + c_2\varphi_2(\mathbf{r}) + \dots + c_n\varphi_n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n c_i\varphi_i(\mathbf{r}), \tag{5.2}$$

т. е. *линейных комбинаций атомных одноэлектронных орбиталей (метод МО ЛКАО)*. Величины c_i – коэффициенты МО, n – число атомов в кластере. В пренебрежении неортогональностью атомных функций c_i^2 определяет вероятность обнаружения электрона в состоянии $\varphi_i(\mathbf{r})$ на i -м атоме и $\sum_i |c_i|^2 = 1$. В общем случае плотность вероятности

$$\begin{aligned}|\psi(\mathbf{r})|^2 &= |c_1|^2 |\varphi_1|^2 + |c_2|^2 |\varphi_2|^2 + \dots + |c_n|^2 |\varphi_n|^2 + \\ &+ c_1^* c_2 \varphi_1^* \varphi_2 + c_1 c_2^* \varphi_1 \varphi_2^* + \dots = \sum_i |c_i|^2 |\varphi_i|^2 + \sum_{i \neq j} c_i c_j^* \varphi_i \varphi_j^*\end{aligned}\tag{5.3}$$

содержит и *плотность перекрывания*. При определении заселенностей атомных орбиталей по Малликену плотность перекрывания $(c_i^* c_j \varphi_i^* \varphi_j + c_i c_j^* \varphi_i \varphi_j^*)$ делится пополам между атомами i и j . Фактически в методе МО ЛКАО сразу же заложена делокализация электрона в пространстве всего кластера.

Для определения коэффициентов МО используют вариационный принцип. Предполагая, что взаимодействие электронов учтено введением некоторого эффективного одноэлектронного потенциала, получим для энергии МО

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{h} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (5.4)$$

где \hat{h} – эффективный одноэлектронный гамильтониан.

С учетом (5.2) сведем (5.4) к

$$E \sum_{ik} c_i^* c_k S_{ik} = \sum_{ik} c_i^* c_k h_{ik}, \quad (5.5)$$

где $S_{ik} = \langle \varphi_i | \varphi_k \rangle$ – *интеграл перекрывания* атомных орбиталей, $h_{ik} = \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_k \rangle$ – *кулоновский интеграл* при $i = k$ или *интеграл переноса* при $i \neq k$. Условие минимума E

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5.6)$$

сводится к системе линейных однородных уравнений

$$\sum_k (h_{ik} - E S_{ik}) c_k = 0. \quad (5.7)$$

Условие разрешимости этой системы

$$\det(h_{ik} - E S_{ik}) = 0 \quad (5.8)$$

сводится к секулярному уравнению и дает спектр энергий МО. Решение системы (5.7) после подстановки поочередно корней секулярного уравнения дает коэффициенты соответствующих МО.

Выбор вариационных функций в виде базисных функций неприводимых представлений группы точечной симметрии кластера накладывает определенные ограничения на коэффициенты МО и соотношения между ними, что в результате позволяет существенно уменьшить число независимых коэффициентов МО и в конечном итоге упростить вид матрицы оператора $(\hat{h} - E\hat{S})$. Матрица распадается на блоки, соответствующие эквивалентным неприводимым представлениям, появляющимся в разложении приводимого представления, реализуемого на исходном наборе вариационных функций. Действительно, запишем МО симметрии $\Gamma\mu$ как $\psi_{\alpha\Gamma\mu}$ (симметризованные МО), где α нумерует разные МО одной и той же симметрии, причем число различных функций $\psi_{\alpha\Gamma\mu}$ должно совпадать с числом несимметризованных МО.

В новом базисе матрица $(\hat{h} - E\hat{S})$ приобретает блочный квазидиагональный вид

$$\left\langle \psi_{\alpha\Gamma\mu} \left| \hat{h} - E\hat{S} \right| \psi_{\alpha'\Gamma'\mu'} \right\rangle = (h_{\alpha\Gamma;\alpha'\Gamma} - ES_{\alpha\Gamma;\alpha'\Gamma}) \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{\mu\mu'}. \quad (5.9)$$

Таким образом, учет симметрии позволяет свести задачу расчета E и $c_{\alpha\Gamma}$ к решению систем однородных уравнений для каждого Γ , порядок которых всего лишь равен кратности вхождения Γ в разложение приводимого представления, реализуемого на исходном наборе вариационных функций. Соответствующие интегралы $h_{\alpha\Gamma;\alpha'\Gamma}$ и $S_{\alpha\Gamma;\alpha'\Gamma}$ носят название *групповых интегралов*.

Для расчета электронной структуры и энергетического спектра используются как различные варианты полуэмпирических методов квантовой химии, так и более совре-

менные методы функционала плотности (*density functional potential*).

Построение и классификация многоэлектронных состояний кластера проводится точно так же, как и в схеме сильного кристаллического поля с использованием сложения квазимоментов и образованием кристаллических термов $^{2S+1}\Gamma$. Отметим прямую связь метода МО ЛКАО для атомных кластеров и зонных методов, в частности, метода сильной связи для кристаллов.

5.2. Двухатомная молекула

Двухатомная молекула как основной объект изучения квантовой химии позволяет проиллюстрировать все основные особенности эффектов перекрывания и ковалентности в твердых телах. В отличие от свободного атома, где в отсутствии спин-орбитального взаимодействия состояния классифицируются по величине спинового и орбитального момента количества движения, в двухатомной молекуле интегралом движения остается только полный спин и проекция орбитального момента на ось симметрии молекулы. Тем не менее, по аналогии с атомом в двухатомной молекуле, вводят молекулярные термы $^{2S+1}\Lambda$, где $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ — абсолютная величина проекции орбитального момента на ось симметрии молекулы. Термы с различными значениями Λ обозначают большими греческими буквами: Σ, Π, Δ при $\Lambda = 0, 1, 2$ соответственно. При отражении в плоскости, проходящей через ось симметрии молекулы, меняется знак проекции орбитального момента Λ , т. е. все термы с отличным от нуля Λ двукратно вырождены. Волновая функция Σ -терма может лишь умножаться на \pm , так что различают Σ^+ - и Σ^- -термы, волновые функции которых не меняются, и меняют знак при отражении соответственно. Для гомоядерной молекулы появляется новый

элемент симметрии – центр симметрии, что дает возможность классифицировать молекулярные термы по четности, вводя $^{2S+1}\Lambda_g$ и $^{2S+1}\Lambda_u$ – четные и нечетные термы соответственно.

5.2.1. Молекула водорода H_2^+ и ковалентная химическая связь

Рассмотрим простейшую одноэлектронную молекулярную систему – ионизированную молекулу H_2^+ . Для простоты в атомный базис метода МО ЛКАО включим φ_{1s} -функции атома 1 и 2 – $\varphi_1(\mathbf{r})$ и $\varphi_2(\mathbf{r})$ соответственно. В соответствии с симметрией молекулы (ось симметрии и центр инверсии) и характером атомных функций φ_{1s} , симметризованные МО выберем в форме четной и нечетной комбинаций вида

$$\begin{aligned}\psi_g &= \eta_g (\varphi_1(\mathbf{r}) + \varphi_2(\mathbf{r})) , \quad \psi_u = \eta_u (\varphi_1(\mathbf{r}) - \varphi_2(\mathbf{r})) , \\ \eta_g &= [2(1 + S_{12})]^{-\frac{1}{2}} , \quad \eta_u = [2(1 - S_{12})]^{-\frac{1}{2}} .\end{aligned}\tag{5.10}$$

Здесь

$$S_{12} = (1 + R_{12} + \frac{1}{3}R_{12}^2)e^{-R_{12}}\tag{5.11}$$

есть интеграл перекрывания φ_{1s} -функций атомов 1 и 2 (атомные единицы).

Энергии этих МО считаются просто:

$$\begin{aligned}E_g &= \left\langle \psi_g \left| \hat{h} \right| \psi_g \right\rangle = \frac{h_{11} + h_{12}}{1 + S_{12}} \approx (h_{11} + h_{12})(1 - S_{12}) = \\ &= (h_{11} - h_{12}S_{12}) + (h_{12} - h_{11}S_{12}) , \\ E_u &= \left\langle \psi_u \left| \hat{h} \right| \psi_u \right\rangle = \frac{h_{11} - h_{12}}{1 - S_{12}} \approx (h_{11} - h_{12})(1 + S_{12}) =\end{aligned}$$

$$= (h_{11} - h_{12} S_{12}) - (h_{12} - h_{11} S_{12}) . \quad (5.12)$$

Атомные орбитали φ_1 , φ_2 иногда называют *несвязывающими* орбиталями. МО с меньшей энергией (ψ_g), обеспечивающие химическую связь в молекуле, носят название *связывающих* (*bonding*) МО, а МО с большей энергией (ψ_u) – *антисвязывающих* (*antibonding*), или *разрыхляющих* (рис. 5.1).

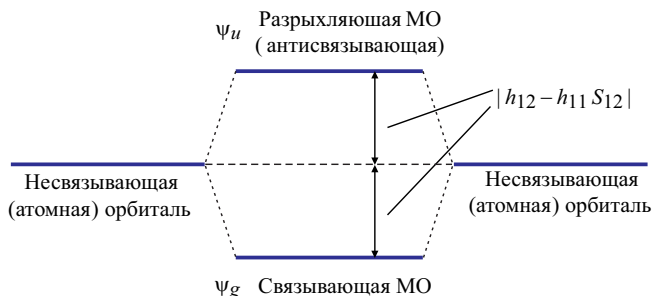


Рис. 5.1. Схема формирования молекулярных орбиталей в молекуле водорода

Обратим внимание на характер пространственного распределения электронной плотности в связывающем и антисвязывающем состояниях (рис. 5.2). Молекула H_2^+ дает классическую иллюстрацию действия ковалентной химической связи в гомоядерной молекуле, определяемой эффектами переноса электрона между атомами и перекрытия волновых функций в ее предельном варианте, характеризующемся максимальной (50×50) делокализацией электрона между атомами.

5.2.2. Молекула водорода H_2

Простейшая двухатомная двухэлектронная система – нейтральная молекула водорода H_2 – представляет собой

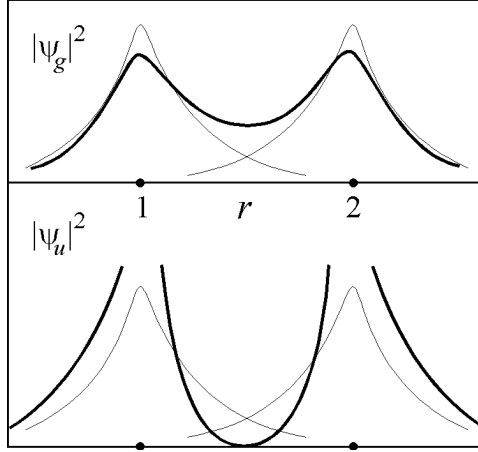


Рис. 5.2. Пространственное распределение электронной плотности для связывающей и антисвязывающей МО в молекуле водорода (схематически)

прекрасную модель для иллюстрации различных способов учета эффектов перекрывания и переноса в многоэлектронных многоатомных системах. Везде ниже для простоты в атомный базис включаем только φ_{1s} -функции атома 1 и 2 – $\varphi_1(\mathbf{r})$ и $\varphi_2(\mathbf{r})$ соответственно.

В качестве исходной в методе Гайтлера – Лондона выбираем конфигурацию нейтральных атомов водорода: $\Psi_{12} = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)$. С помощью операторов симметризации $\hat{S} = (1 + \hat{P}_{12})$ и антисимметризации $\hat{A} = (1 - \hat{P}_{12})$ построим два так называемых ковалентных состояния:

$$\begin{aligned} \Psi_g &= N_+(1 + \hat{P}_{12})\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) = \\ &= N_+ [\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) + \varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)] , \end{aligned} \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} \Psi_u &= N_-(1 - \hat{P}_{12})\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) = \\ &= N_- [\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) - \varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)] , \end{aligned} \quad (5.14)$$

где для нормировочных множителей имеем

$$\begin{aligned} N_+^{-2} &= \langle \hat{S}\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) | \hat{S}\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \rangle = \\ &= 2\langle \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) | (1 + \hat{P}_{12}) | \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \rangle = 2(1 + S_{12}^2), \end{aligned} \quad (5.15)$$

$$\begin{aligned} N_-^{-2} &= \langle \hat{A}\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) | \hat{A}\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \rangle = \\ &= 2\langle \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) | (1 - \hat{P}_{12}) | \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \rangle = 2(1 - S_{12}^2). \end{aligned} \quad (5.16)$$

Здесь мы воспользовались свойствами операторов симметризации и антисимметризации: $\hat{S}^2 = N!\hat{S}$, $\hat{A}^2 = N!\hat{A}$, а также учли инвариантность матричного элемента – определенного интеграла – относительно замены переменных интегрирования.

Четная относительно пространственной инверсии и симметричная относительно перестановки электронов функция Ψ_g соответствует полному спину $S = 0$, тогда как нечетная относительно пространственной инверсии и антисимметричная относительно перестановки электронов функция Ψ_u соответствует полному спину $S = 1$. Другими словами, эти функции описывают орбитальные состояния молекулярных термов $^1\Sigma_g$ и $^3\Sigma_u$ соответственно.

Электронная часть гамильтониана молекулы имеет вид

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + V_{12}, \quad (5.17)$$

где

$$\hat{h}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_1}, \quad \hat{h}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_{12}|} \quad (5.18)$$

есть гамильтонианы невзаимодействующих атомов водорода 1 и 2 соответственно, а

$$V_{12} = -\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{12}|} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R_{12}} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (5.19)$$

есть гамильтониан взаимодействия атомов 1 и 2.

Энергии термов $^1\Sigma_g$ и $^3\Sigma_u$ определяются диагональными матричными элементами полного гамильтониана на соответствующих орбитальных волновых функциях:

$$\begin{aligned}
 E(^1\Sigma_g) &= N_+^2 \langle \hat{S}\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) | \hat{H} | \hat{S}\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \rangle = \\
 &= 2 E_{1s} + \frac{K_{12} + I_{12}}{1 + S_{12}^2} \cong 2 E_{1s} + K_{12} + J_{12}; \\
 E(^3\Sigma_u) &= N_-^2 \langle \hat{A}\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) | \hat{H} | \hat{A}\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \rangle = \\
 &= 2 E_{1s} + \frac{K_{12} - I_{12}}{1 - S_{12}^2} \cong 2 E_{1s} + K_{12} - J_{12}, \quad (5.20)
 \end{aligned}$$

где E_{1s} – энергия атома водорода в $1s$ -состоянии,

$$K_{12} = \int \varphi_1^*(\mathbf{r}_1)\varphi_2^*(\mathbf{r}_2)V_{12}\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2, \quad (5.21)$$

$$I_{12} = \int \varphi_1^*(\mathbf{r}_1)\varphi_2^*(\mathbf{r}_2)V_{12}\varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \quad (5.22)$$

есть кулоновский и обменный интегралы соответственно. Кулоновский интеграл представляет собой энергию кулоновского взаимодействия двух атомов водорода, а обменный интеграл не имеет простого классического аналога. Параметр $J_{12} = I_{12} - K_{12}S_{12}^2$ играет роль эффективного обменного интеграла, учитывающего неортогональность исходных базисных атомных функций. Появление зависимости энергии молекулы от значения полного спина при бесспиновом гамильтониане обычно связывают с действием так называемого обменного взаимодействия, которое можно описать эффективным спин-гамильтонианом с собственными значениями $\pm J_{12}$ для спинового синглета и триплета соответственно:

$$\hat{V}_{ex} = -J_{12} \left[\frac{1}{2} + 2(\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2) \right]. \quad (5.23)$$

Эффективный обменный интеграл J_{12} отражает конкуренцию различных вкладов порядка S_{12}^2 , причем численные расчеты для молекулы водорода приводят к отрицательному («антиферромагнитному») знаку J_{12} , т. е. стабилизации $^1\Sigma_g$ -терма. Для энергии E_b химической связи в молекуле H_2 получаем: $E_b = K_{12} + J_{12}$, что дает величину ~ 3.14 эВ в минимуме энергии $^1\Sigma_g$ -терма.

Наряду с основной ковалентной конфигурацией Н–Н, или 11, рассмотрим ионные конфигурации с переносом заряда H^+-H^- и H^--H^+ , или 02 и 20, описываемые орбитальными функциями $\Psi_{02} = \varphi_2(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)$ и $\Psi_{20} = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_1(\mathbf{r}_2)$ соответственно. Энергии этих конфигураций можно представить как

$$E(1s^2) = \langle \varphi_1 \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \varphi_1 \rangle = E_0(1s^2) + \Delta E_{eZ}^{20}, \quad (5.24)$$

т. е. в виде суммы энергии изолированного аниона H^- с конфигурацией $1s^2$: $E_0(1s^2) = 2E_{1s} + F_0$ и потенциальной энергии взаимодействия ионов H^- и H^+ :

$$\Delta E_{eZ}^{20} = -2 \langle \varphi_1 | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{12}|} | \varphi_1 \rangle + \frac{e^2}{R_{12}}.$$

В соответствии с симметрией молекулы (ось симметрии и центр инверсии) и характером атомных функций φ_{1s} , симметризованные МО выберем в форме четной и нечетной комбинаций функций Ψ_{02} и Ψ_{20} вида

$$\Psi^{(+)} = \Psi_2(^1\Sigma_g) = N_+ [\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_1(\mathbf{r}_2) + \varphi_2(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)], \quad (5.25)$$

$$\Psi^{(-)} = \Psi_2(^1\Sigma_u) = N_- [\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_1(\mathbf{r}_2) - \varphi_2(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)]. \quad (5.26)$$

Легко видеть, что исходные конфигурации 20 и 02 взаимодействуют благодаря обменной реакции $H^+-H^- \leftrightarrow H^--H^+$, реализуемой путем переноса двух электронов (или дырок).

В результате для энергии симметризованных состояний $\Psi^{(\pm)}$, соответствующих молекулярным термам ${}^1\Sigma_g$ и ${}^1\Sigma_u$, соответственно получаем

$$E^{(\pm)} = 2N_{\pm}^2(E(1s^2) \pm t_{12}^{(2)}) = \frac{E(1s^2) \pm t_{12}^{(2)}}{1 \pm S_{12}^2}, \quad (5.27)$$

где

$$\begin{aligned} t_{12}^{(2)} &= \langle \varphi_1 \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_2 \varphi_2 \rangle = \\ &= \langle \varphi_1 \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \varphi_1 \rangle = 2E_{1s}S_{12}^2 + I_{12} \end{aligned}$$

есть интеграл двухэлектронного переноса.

Расстояние между термами ($g-u$ расщепление)

$$\begin{aligned} \Delta_{gu} &= E^{(+)} - E^{(-)} \cong 2t_{12}^{(2)} - 2E_{1s^2}S_{12}^2 = \\ &= 2I_{12} + 2(2E_{1s} - E_{1s^2})S_{12}^2 = 2I_{12} - 2(F_0 + \Delta E_{eZ}^{20})S_{12}^2. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Молекулярные термы ${}^1\Sigma_g$ ионной (20–02) и ковалентной (11) конфигураций взаимодействуют благодаря реакции $\text{H}-\text{H} \leftrightarrow \text{H}^{\pm}-\text{H}^{\mp}$, реализуемой путем одночастичного переноса электрона или дырки.

С учетом эффектов неортогональности перенормированные энергии найдем из решения секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} 2E_{1s} + \frac{K_{12} + I_{12}}{1 + S_{12}^2} - E & \frac{2}{1 + S_{12}^2}(t_{12}^{(1)} - S_{12}E) \\ \frac{2}{1 + S_{12}^2}(t_{12}^{(1)} - S_{12}E) & \frac{E(1s^2) + t_{12}^{(2)}}{1 + S_{12}^2} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (5.29)$$

где

$$t_{12}^{(1)} = \langle \varphi_1 \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_1 \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_1 \varphi_2 | \hat{H} | \varphi_2 \varphi_2 \rangle$$

есть интеграл одноэлектронного переноса.

Одноэлектронные состояния молекулы $\text{H}_2 - \sigma_g$ и σ_u , описываемые молекулярными орбиталями ψ_g и ψ_u (см.

(5.10)) соответственно, порождают три двухэлектронные конфигурации: σ_g^2 , σ_u^2 и $\sigma_g\sigma_u$.

Первые две конфигурации соответствуют четным синглетным термам $^1\Sigma_g$, тогда как последняя – нечетным синглетным $^1\Sigma_u$ - и триплетным $^3\Sigma_u$ -термам.

Соответствующие орбитальные волновые функции имеют вид:

$$\begin{aligned}\Psi(\sigma_g^2; ^1\Sigma_g) &= \psi_g(\mathbf{r}_1)\psi_g(\mathbf{r}_2), \Psi(\sigma_u^2; ^1\Sigma_g) = \psi_u(\mathbf{r}_1)\psi_u(\mathbf{r}_2), \\ \Psi(\sigma_g\sigma_u; ^1\Sigma_u) &= \frac{1}{2}(1 + \hat{P}_{12})\psi_g(\mathbf{r}_1)\psi_u(\mathbf{r}_2), \\ \Psi(\sigma_g\sigma_u; ^3\Sigma_u) &= \frac{1}{2}(1 - \hat{P}_{12})\psi_g(\mathbf{r}_1)\psi_u(\mathbf{r}_2).\end{aligned}\quad (5.30)$$

Легко видеть, что волновые функции нечетных термов $^1\Sigma_u$ и $^3\Sigma_u$ в точности совпадают с соответствующими волновыми функциями метода Гайтлера–Лондона, а волновые функции четных термов $^1\Sigma_g$ конфигураций σ_g^2 и σ_u^2 представляют собой суперпозиции волновых функций четных термов $^1\Sigma_g$ ковалентной (11) и ионной (20–02) конфигураций.

Очевидно, что в этом случае расчет энергетического спектра молекулы методом МО ЛКАО и методом Гайтлера–Лондона приведет к эквивалентным результатам.

В общем случае при одинаковом атомном базисе и полном учете взаимодействия конфигураций оба метода полностью эквивалентны.

5.2.3. Эффекты ковалентности в гетероядерных молекулах

Рассмотрим для простоты двухатомную гетероядерную молекулу всего лишь с двумя атомными орбиталями φ_1 и φ_2 . Для коэффициентов МО

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \quad (5.31)$$

имеем систему

$$\begin{cases} (h_{11} - E) c_1 + (h_{12} - E S_{12}) c_2 = 0, \\ (h_{21} - E S_{21}) c_1 + (h_{22} - E) c_2 = 0 \end{cases} \quad (5.32)$$

с нетривиальными решениями при

$$\begin{vmatrix} h_{11} - E & h_{12} - E S_{12} \\ h_{21} - E S_{21} & h_{22} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (5.33)$$

откуда

$$E_{1,2} = \frac{h_+ - 2h_{12} \pm \sqrt{h_-^2 + 4(h_{12}^2 + S_{12}h_{12}h_+ + S_{12}^2h_{11}h_{22})}}{2(1 - S_{12}^2)}, \quad (5.34)$$

где $h_{\pm} = h_{11} \pm h_{22}$. В пренебрежении перекрыванием и переносом ($S_{12} = 0$, $h_{12} = 0$)

$$E_1 = E_1^{(0)} = h_{11}, \quad E_2 = E_2^{(0)} = h_{22}, \quad (5.35)$$

т. е. энергии уровней равны средним энергиям электрона в атомных (несвязывающих) состояниях 1 и 2 (с учетом взаимодействия электронов с «чужими» ядрами). В общем же случае один из корней — E_b — всегда меньше наименьшего из $E_1^{(0)}$, $E_2^{(0)}$, тогда как второй — E_a — больше наибольшего из $E_1^{(0)}$, $E_2^{(0)}$ (рис. 5.3). МО, соответствующие наименьшей (E_b) и наибольшей (E_a) энергии, называются *связывающей* и *антисвязывающей* (разрыхляющей). В приближении слабой ковалентности

$$\left| \frac{h_{12}}{h_{11} - h_{22}} \right| \ll 1, \quad |S_{12}| \ll 1, \quad (5.36)$$

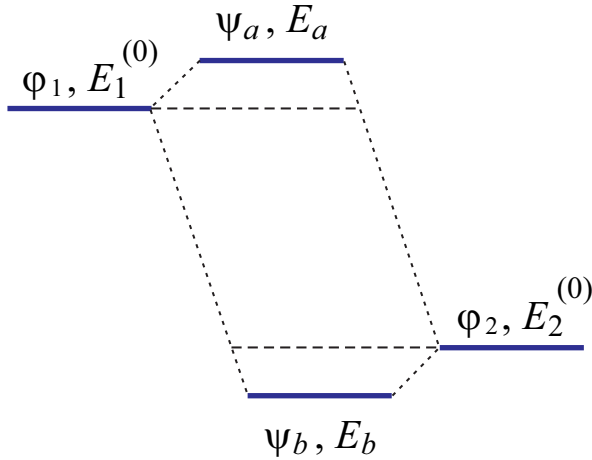


Рис. 5.3. Схема формирования молекулярных орбиталей в гетероядерной молекуле

при $h_{11} > h_{22}$

$$\begin{aligned} E_a = E_1 &= h_{11} + \frac{(h_{12} - h_{11}S_{12})^2}{h_{11} - h_{22}}, \\ E_b = E_2 &= h_{22} - \frac{(h_{12} - h_{11}S_{12})^2}{h_{11} - h_{22}}, \end{aligned} \quad (5.37)$$

$$\begin{aligned} \psi_a &= N_a^{-1} (\varphi_1 - \lambda \varphi_2), \quad N_a = \sqrt{1 + \lambda^2 - 2\lambda S_{12}}, \\ \psi_b &= N_b^{-1} (\varphi_2 + \gamma \varphi_1), \quad N_b = \sqrt{1 + \gamma^2 - 2\gamma S_{12}}, \end{aligned} \quad (5.38)$$

где

$$\gamma \approx \frac{h_{12} - h_{22}S_{12}}{h_{22} - h_{11}}, \quad \lambda \approx \frac{h_{12} - h_{11}S_{12}}{h_{22} - h_{11}} \approx \gamma + S_{12} \quad (5.39)$$

есть параметры ковалентности соответственно для связывающей и антисвязывающей МО.

В методе МВГ (Малликен – Вольфсберг – Гельмгольц) полагается

$$h_{12} \approx (h_{11} + h_{22}) S_{12}, \quad (5.40)$$

так что

$$\gamma \approx \frac{h_{11}}{h_{22} - h_{11}} S_{12}, \quad \lambda \approx \frac{h_{22}}{h_{22} - h_{11}} S_{12}. \quad (5.41)$$

Другими словами, степень ковалентности связи и энергии стабилизации связывающей МО и дестабилизации разрыхляющей МО ($(E_2^{(0)} - E_b)$ и $(E_a - E_1^{(0)})$ соответственно) в МВГ-методе полностью определяются соответствующими интегралами перекрывания. В соответствии с симметрией атомных орбиталей φ_1 и φ_2 выделяют так называемые σ - и π -связи. В случае σ -связи распределение электронной плотности для МО аксиально симметрично относительно оси пары (рис. 5.4).

В случае π -связи распределение электронной плотности для МО симметрично относительно отражения в плоскости, проходящей через линию связи (см. рис. 5.4). Как правило, σ -связь сильнее π -связи: $|S_\sigma| > |S_\pi|$, $|\gamma_\sigma| > |\gamma_\pi|$.

5.3. Октаэдрические комплексы переходных элементов

Октаэдрические комплексы с центральным $3d$ -ионом и окружающими лигандами типа O^{2-} , F^- , S^{2-} являются основными оптически и магнитоактивными центрами в широком ряду окислов, фторидов, сульфидов и т. д. В базис атомных орбиталей при реализации метода МО ЛКАО для таких комплексов обычно включают $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -функции центрального атома, а также $2s$ -, $2p$ -функции окружающих лигандов O^{2-} , F^- ($3s$ -, $3p$ - в случае S^{2-} и т. д.). Все

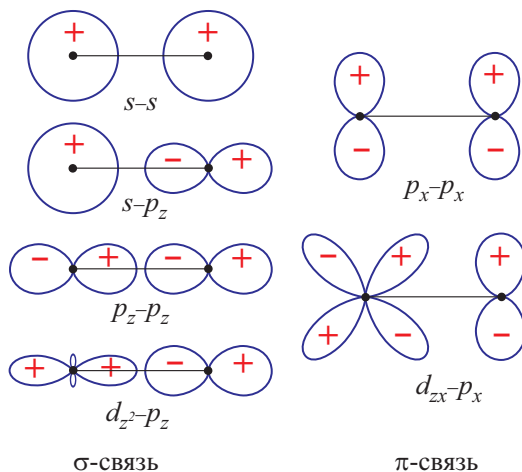


Рис. 5.4. Типы химической связи

эти функции описывают атомные уровни энергий, попадающие в интервал порядка $20 \div 30$ эВ и сильно взаимодействующие при образовании комплекса.

Из $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -орбиталей $3d$ -атома можно образовать e_g -, $t_{2g}(3d)$ -, $a_{1g}(4s)$ -, $t_{1u}(2p)$ -комбинации, образующие базисы неприводимых представлений группы симметрии октаэдра O_h . Для построения соответствующих симметризованных комбинаций лигандных функций $\varphi_{lm}(i)$ используются различные методы. Так, вначале можно построить комбинации

$$\begin{aligned} \psi_{LM}^{(kl)} &= \sum_{i=1}^6 [C^k(\mathbf{r}_i) \times \varphi_l(i)]_M^L = \\ &= \sum_{i=1}^6 \begin{bmatrix} k & l & L \\ q & m & M \end{bmatrix} C_q^k(\theta_i, \varphi_i) \varphi_{lm}(i), \end{aligned} \quad (5.42)$$

образующие базис неприводимого представления $D^{(L)}$ группы вращений, четные при $(k+l)$ четном и нечетные

при $(k+l)$ нечетном, а затем перейти от $\psi_{LM}^{(kl)}$ -комбинаций к $\psi_{L\Gamma\mu}^{(kl)}$ -комбинациям

$$\psi_{L\Gamma\mu}^{(kl)} = \sum_M c_{LM}^{\Gamma\mu} \psi_{LM}^{(kl)}, \quad (5.43)$$

преобразующимся по неприводимому представлению $D^{(\Gamma)}$ группы O_h .

Перебирая различные варианты k и l ($|k-l| \leq l \leq k+l$), получим все возможные симметризованные комбинации. При этом число независимых комбинаций не должно превышать числа исходных атомных орбиталей для ns - и np -орбиталей лигандов ($6 \cdot 1 + 6 \cdot 3 = 24$, или 48 с учетом двух ориентаций спина). Для записи симметризованных комбинаций лигандных орбиталей обычно используют локальные системы координат с осью z_i , направленной к центральному атому комплекса (рис. 5.5).

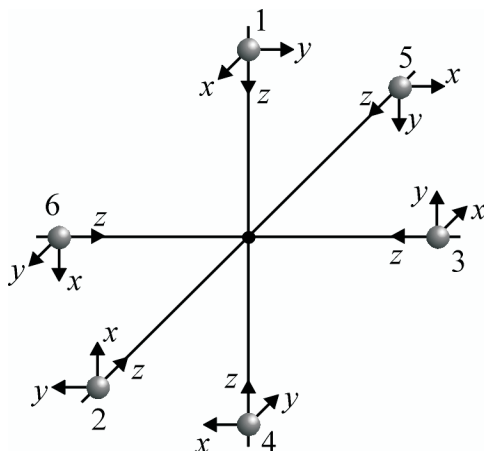


Рис. 5.5. Геометрия октаэдрического комплекса с указанием локальных осей для лигандов

В табл. 5.1 представлены все 24 симметризованные комбинации типа $a_{1g}(s)$, $a_{1g}(\sigma)$, $t_{1g}(s)$, $t_{1g}(\sigma)$, $t_{1g}(\pi)$, $e_g(s)$, $e_g(\sigma)$,

$t_{2g}(\pi)$, $t'_{2g}(\pi)$, $t_{2u}(\pi)$, где буква s указывает на комбинации ns -функций, σ – на комбинации np_z -функций, π – на комбинации $np_{x,y}$ -функций. Без учета перекрывания лиганд – лиганд все эти комбинации ортогональны друг другу.

Пять $Me3d$ и восемнадцать $O2p$ атомных одноэлектронных орбиталей в октаэдрическом комплексе FeO_6 с группой точечной симметрии O_h образуют как гибридные $Fe3d$ – $O2p$, связывающие и антисвязывающие e_g и t_{2g} молекулярные орбитали (МО), так и чисто лигандные несвязывающие $a_{1g}(\sigma)$ -, $t_{1g}(\pi)$ -, $t_{1u}(\sigma)$ -, $t_{1u}(\pi)$ -, $t_{2u}(\pi)$ -орбитали. Несвязывающие $t_{1u}(\sigma)$ - и $t_{1u}(\pi)$ -орбитали с одинаковой симметрией гибридизуются благодаря связи лиганд – лиганд $O2p\pi$ – $O2p\pi$.

Прежде всего, построим связывающие и антисвязывающие молекулярные орбитали как симметризованные комбинации атомных s -, $p_{x,y,z}$ -орбиталей иона N и пяти d -орбиталей иона M:

$$\begin{aligned}
 \Psi_{se_g\mu} &= N_{se_g}^{-1/2}(|se_g\mu\rangle + \gamma_{sde_g}|de_g\mu\rangle), \\
 \Psi_{pe_g\mu} &= N_{pe_g}^{-1/2}(|pe_g\mu\rangle + \gamma_{pde_g}|de_g\mu\rangle), \\
 \Psi_{de_g\mu} &= N_{de_g}^{-1/2}(|de_g\mu\rangle - \lambda_{pde_g}|pe_g\mu\rangle - \lambda_{sde_g}|se_g\mu\rangle), \\
 \Psi_{pt_{2g}\mu} &= N_{pt_{2g}}^{-1/2}(|pt_{2g}\mu\rangle + \gamma_{pdt_{2g}}|dt_{2g}\mu\rangle), \\
 \Psi_{dt_{2g}\mu} &= N_{dt_{2g}}^{-1/2}(|dt_{2g}\mu\rangle - \lambda_{pdt_{2g}}|pt_{2g}\mu\rangle),
 \end{aligned} \tag{5.44}$$

где $|se_g\mu\rangle$, $|pe_g\mu\rangle$, $|pt_{2g}\mu\rangle$, $|de_g\mu\rangle$, $|dt_{2g}\mu\rangle$ – «затравочные» симметризованные комбинации $2s$ -, $2p$ -функций лигандов (см. табл. 5.1) и $3d$ -функций центрального катиона e_g - и t_{2g} -симметрии соответственно; γ_{sde_g} , γ_{pde_g} , $\gamma_{pdt_{2g}}$ и

Таблица 5.1. Атомные функции центрального иона, симметризованные орбитали лигандов в октаэдрическом комплексе типа MO_6^{9-} (см. рис. 5.5)

γ	φ_M	$\varphi_0(2s), \varphi_0(2p\sigma)$	$\varphi_0(2p\pi)$
A_{1g}	s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	—
T_{1u}	p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_5)$	$\frac{1}{2}(\pi_{1x} - \pi_{4y} - \pi_{3x} + \pi_{6y})$
	p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_6)$	$\frac{1}{2}(\pi_{1y} - \pi_{4x} - \pi_{2y} + \pi_{5x})$
	p_z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4)$	$\frac{1}{2}(\pi_{2x} - \pi_{5y} + \pi_{3y} - \pi_{6x})$
E_g	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_2 + \sigma_5 - \sigma_3 - \sigma_6)$	—
	d_{z^2}	$\frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_1 + 2\sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_5 - \sigma_6)$	
T_{2g}	d_{xy}	—	$\frac{1}{2}(\pi_{2y} + \pi_{5x} + \pi_{3x} + \pi_{6y})$
	d_{xz}		$\frac{1}{2}(\pi_{1x} + \pi_{4y} + \pi_{2x} + \pi_{5y})$
	d_{yz}		$\frac{1}{2}(\pi_{1y} + \pi_{4x} + \pi_{3y} + \pi_{6x})$
T_{1g}	—	—	$\frac{1}{2}(\pi_{1y} + \pi_{4x} - \pi_{3y} - \pi_{6x})$
			$\frac{1}{2}(\pi_{2x} + \pi_{5y} - \pi_{1x} + \pi_{4y})$
			$\frac{1}{2}(\pi_{3x} + \pi_{6y} - \pi_{2y} - \pi_{5x})$
T_{2u}	—	—	$\frac{1}{2}(\pi_{1x} - \pi_{4y} + \pi_{3x} - \pi_{6y})$
			$\frac{1}{2}(\pi_{2y} - \pi_{5x} + \pi_{1y} - \pi_{4x})$
			$\frac{1}{2}(\pi_{2x} - \pi_{5y} - \pi_{3y} + \pi_{6x})$

$\lambda_{sdeg}, \lambda_{pdeg}, \lambda_{pdt2g}$ – групповые параметры переноса и ковалентности. Из требования ортогональности и нормировки МО в условиях слабой ковалентности ($\gamma, \lambda \ll 1$) следует

$$\lambda_{sdeg} = \gamma_{sdeg} + S_{sdeg}, \lambda_{pdeg} = \gamma_{pdeg} + S_{pdeg}, \lambda_{pdt2g} = \gamma_{pdt2g} + S_{pdt2g},$$

$$N_{seg} = 1 + \gamma_{sdeg}^2 + 2\gamma_{sdeg}S_{sdeg}, N_{peg} = 1 + \gamma_{pdeg}^2 + 2\gamma_{pdeg}S_{pdeg},$$

$$N_{deg} = 1 + \lambda_{sdeg}^2 + \lambda_{pdeg}^2 - 2\lambda_{sdeg}S_{pdeg} - 2\lambda_{pdeg}S_{pdeg},$$

$$N_{pt2g} = 1 + \gamma_{pdt2g}^2 + 2\gamma_{pdt2g}S_{pdt2g}; N_{dt2g} = 1 + \lambda_{pdt2g}^2 - 2\lambda_{pdt2g}S_{pdt2g},$$

где $S_{sdeg}, S_{pdeg}, S_{pdt2g}$ – групповые интегралы перекрывания. Групповые параметры переноса и ковалентности, групповые интегралы перекрывания единообразно связаны с соответствующими параметрами одиночной связи катион-анион:

$$S_{sdeg} = \sqrt{3}\langle s|d_z^2\rangle = \sqrt{3}S_{sd\sigma}; S_{pdeg} = \sqrt{3}\langle p_z|d_z^2\rangle = \sqrt{3}S_{pd\sigma},$$

$$S_{pdt2g} = 2\langle p_x|d_{xz}\rangle = 2\langle p_y|d_{yz}\rangle = 2S_{pd\pi},$$

где $S_{sd\sigma}, S_{pd\sigma}, S_{pd\pi}$ – интегралы перекрывания по s -, σ -, π -связи соответственно.

Как правило, затравочная энергия лигандных s - и p -электронов ниже энергии d -электрона, так что МО типа $\Psi_{s,px,y,z}$ будут связывающими, а МО типа Ψ_d – антисвязывающими. Для реальных многоэлектронных атомов N и M волновые функции представляют собой слэтеровские детерминанты, построенные на одноэлектронных МО.

Химическая связь в комплексе будет иметь ионно-ковалентный характер, причем эффекты ковалентности: «центральный ион – лиганды» будут проявляться в МО, построенных из симметризованных комбинаций $\psi_{\Gamma\mu}(3d)$, $\psi_{\Gamma\mu}(ns)$, $\psi_{\Gamma\mu}(np)$ одинаковой симметрии $\Gamma\mu$. В нашем случае – это МО симметрии $e_g, t_{2g}, a_{1g}, t_{2u}$.

Относительное положение энергии различных несвязывающих лигандных орбиталей представляет особый интерес для спектроскопии переноса заряда лиганд – $3d$ -катион. Прежде всего оно зависит от разницы энергий лигандных $O2p\pi$ - и $O2p\sigma$ -орбиталей: $\Delta\epsilon_{2p\pi\sigma} = \epsilon_{2p\pi} - \epsilon_{2p\sigma}$. В структурах типа перовскита $O2p\sigma$ орбиталь ориентирована на два соседних положительных катиона, что приводит к понижению ее энергии по сравнению с $O2p\pi$ -орбиталью, ориентированной ортогонально связи катион – катион, на величину порядка потенциала Маделунга. Простые «кулоновские» аргументы, подкрепляемые оценками модели точечных зарядов, говорят в пользу положительного знака $\pi - \sigma$ -расщепления $\epsilon_{p\pi} - \epsilon_{p\sigma}$ и величины порядка 1 эВ.

В первом приближении все $\gamma(\pi)$ -состояния $t_{1g}(\pi)$, $t_{1u}(\pi)$, $t_{2u}(\pi)$ имеют одинаковую энергию. Однако учет переноса $O2p\pi - O2p\pi$ приводит к поправкам к энергии с максимальной величиной и положительным знаком для четного $t_{1g}(\pi)$ -состояния, которое оказывается наивысшим по энергии несвязывающим лигандным состоянием. Энергия $t_{1u}(\pi)$ -состояния уменьшается благодаря гибридизации с высоколежащим $4pt_{1u}(\pi)$ -состоянием катиона.

На рис. 5.6 представлен фрагмент энергетического спектра одноэлектронных состояний в октаэдрическом комплексе FeO_6^{9-} , рассчитанного в рамках спин-поляризованного X_α -метода дискретного варьирования (СП- X_α -ДВ)⁷. Комплекс FeO_6^{9-} при этом «погружался» в решетку типа перовскита $LaFeO_3$ ($R_{FeO} \cong 2.01\text{\AA}$), окружение моделировалось псевдопотенциалом. Справа показаны результаты расчета энергетического спектра методом МВГ. Одноэлектронные уровни и соответствующие

⁷ *Likhtenshtein A. I., Moskvina A. S., and Gubanov V. A.* Electronic structure of Fe^{3+} centers and exchange interactions in rare-earth orthoferrites // *Sov. Phys. Solid State*. 1982. Vol. 24. P. 2049.

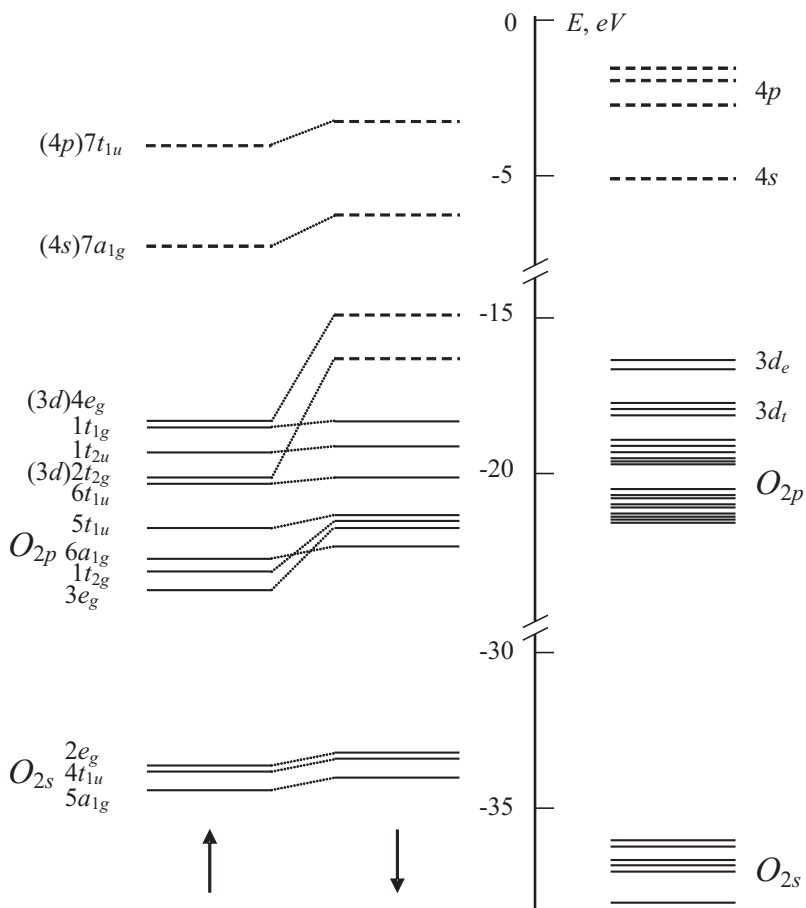


Рис. 5.6. Одноэлектронный энергетический спектр в октаэдрическом комплексе FeO_6^{9-}

МО обозначены $n\gamma_u$, $n\gamma_g$, где n нумерует уровни одинаковой симметрии в порядке возрастания их энергии. Стрелками указано направление спина. Пунктирными линиями отмечены «пустые» состояния. Обратим внимание, что занятые $3d(e_g)$ - и $3d(t_{2g})$ -уровни погружены в широкую (~ 5 эВ) $2p$ -зону, тогда как пустые $3d$ -уровни отделены от $2p$ -зоны щелью в 2.3 эВ. Величины $E(3de_g) - E(3dt_{2g}) = 1.4$ или 1.3 эВ (для состояний со спином \uparrow и \downarrow соответственно) определяют величину $\Delta = 10Dq$ – основного параметра модели кристаллического поля. Результаты квантовохимических расчетов в целом подтверждают простые полуколичественные выводы относительно положения несвязывающих лигандных орбиталей. Ковалентность (перенос и перекрывание) приводит к делокализации электронной и спиновой плотности. Перенос электрона $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ приводит к понижению заряда иона Fe^{3+} до $Q_{eff} \cong +2.5$ вместо номинального значения $Q = +3.0$, а также изменению заряда анионов $O^{2-} \rightarrow O^{1.9-}$. Перенос электрона $O(2s^\downarrow, 2p^\downarrow) \rightarrow Fe(3d^\downarrow)$ и его отсутствие (в силу принципа Паули) для электронов со спином вверх приводит к появлению *спиновой поляризации* заполненных $2s$ -, $2p$ -оболочек лигандов и уменьшению эффективного спина в $3d$ -оболочке Fe^{3+} . Другими словами, происходит перенос спиновой плотности катион – анион. Параметры переноса спиновой плотности f_s , f_σ , f_π по s -, σ -, π -связи соответственно определяются как доля перенесенного спина и имеют вид

$$f_s = \frac{1}{4} \left(q_{a1g}^{s\uparrow} - q_{a1g}^{s\downarrow} \right), f_\sigma = \frac{1}{4} \left(q_{eg}^{p\uparrow} - q_{eg}^{p\downarrow} \right),$$

$$f_\pi = \frac{1}{3} \left(q_{t2g}^{p\uparrow} - q_{t2g}^{p\downarrow} \right), \quad (5.45)$$

где $q_\Gamma^{s(p)\uparrow(\downarrow)}$ – заселенность s -(p)-состояния лигандов в МО типа Γ со спином \uparrow (\downarrow). Параметры $f_{s,\sigma,\pi}$ обычно задаются

в процентах и в нашем случае составляют:

$$f_s = 0.3\%, f_\sigma = 5.3\%, f_\pi = 1.5\%.$$

Уменьшение величины спина в $3d^5$ -оболочке с номинального значения $S_0 = 5/2$ связано с параметрами f_s, f_σ, f_π соотношением

$$\frac{S_0 - S}{S_0} = \frac{6}{5} (f_s - f_\sigma + 2f_\pi), \quad (5.46)$$

что дает для эффективного спина в нашем случае величину $S \cong 0.9 S_0$ или для эффективного магнитного момента вместо $5 \mu_B$ $\mu_{eff} \cong 4.5 \mu_B$.

5.4. Квадратные комплексы типа CuO_4^{6-}

Комплексы типа CuO_4^{6-} (CuF_4^{6-}), представляющие собой номинально двухвалентный ион, окруженный «квадратом» из четырех ионов O^{2-} , (F^-) (рис. 5.7), представляют основные магнито- и оптически активные центры в различных окислах (фторидах) меди, в том числе и в ряде высокотемпературных сверхпроводников ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, La_2CuO_4 , ...).

В группе D_{4h} симметрии идеального квадратного комплекса CuO_4^{6-} имеется 10 неприводимых представлений (5 четных – $A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g$ и 5 нечетных – $A_{1u}, A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}, E_u$), причем представление E – двумерное, остальные – одномерные.

В табл. 5.2 приведены s -, p -, d -функции центрального иона, а также симметризованные комбинации p -функций лигандов, образующие базисы неприводимых представлений группы D_{4h} . При этом лигандные $p_{x,y,z}$ -функции обозначены просто x, y, z с указанием номера лиганда, а σ -, π -орбитали отличаются ориентацией лепестков p -функций лигандов (по линии связи $\text{O}-\text{Cu}$ или перпендикулярно

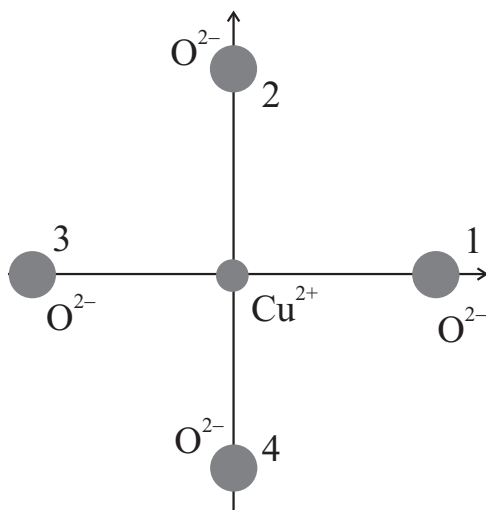


Рис. 5.7. Квадратный комплекс CuO_4^{6-}

ей). При образовании МО происходит смешивание (гибридизация) функций, «попавших» в одну строку табл. 5.2. Характер распределения электронной плотности для групповых молекулярных орбиталей лигандов и атомных $3d$ -орбиталей меди в квадратном комплексе CuO_4^{6-} представлен на рис. 5.8, где выделены как гибридизующиеся орбитали, так и чисто лигандные несвязывающие МО.

Один из вариантов спектра одноэлектронных энергий комплекса CuO_4^{6-} представлен на рис. 5.9. При последовательном заполнении уровней электронами мы приходим к основному дырочному состоянию, описываемому наполовину заполненной антисвязывающей МО b_{1g} -типа

$$\psi_{b_{1g}} = a \varphi_{d_{x^2-y^2}} + b \varphi_{b_{1g}}(2p) \quad (5.47)$$

с сильной делокализацией электронной плотности: $(|a|^2 \approx 0.6, |b|^2 \approx 0.4)$. Характер распределения электронной плотности в $d_{x^2-y^2}$ и $\varphi_{b_{1g}}(2p)$ -состояниях,

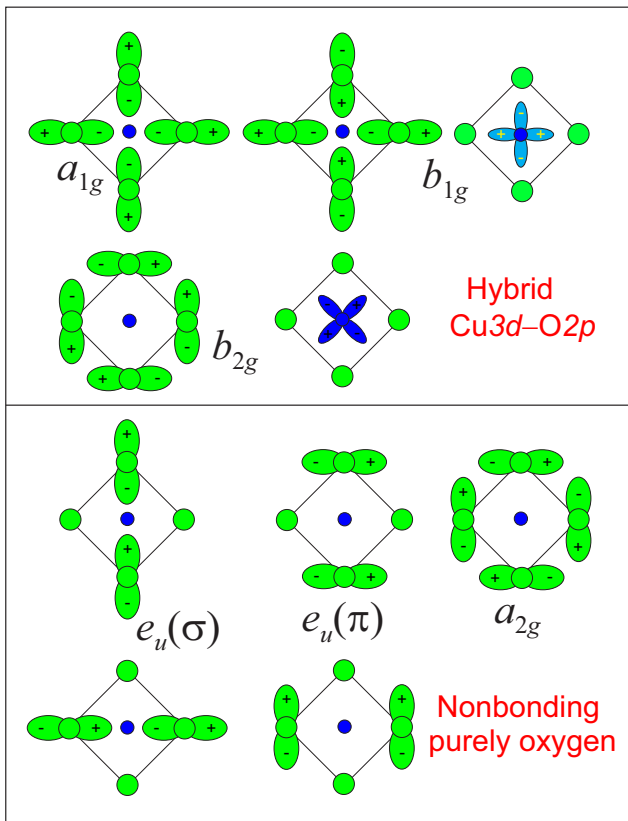


Рис. 5.8. Характер распределения электронной плотности для групповых молекулярных орбиталей лигандов и атомных 3d-орбиталей меди в квадратном комплексе CuO_4^{6-}

Таблица 5.2. s -, p -, d -функции центрального атома и симметризованные комбинации p -функций лигандов, образующие базисы неприводимых представлений группы D_{4h}

γ	φ_{Cu}	$\varphi_{\text{O}}(2p\sigma)$	$\varphi_{\text{O}}(2p\pi)$
a_{1g}	s, d_{z^2}	$\frac{1}{2}(x_1 + y_2 - x_3 - y_4)$	—
a_{2g}	—	—	$\frac{1}{2}(y_1 - x_2 - y_3 + x_4)$
a_{2u}	p_z	—	$\frac{1}{2}(z_1 + z_2 + z_3 + z_4)$
b_{1g}	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(x_1 - y_2 - x_3 + y_4)$	—
b_{2g}	d_{xy}	—	$\frac{1}{2}(y_1 + x_2 - y_3 - x_4)$
b_{2u}	—	—	$\frac{1}{2}(z_1 - z_2 + z_3 - z_4)$
e_g	d_{yz}, d_{xz}	—	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_2 - y_4), \frac{1}{\sqrt{2}}(y_1 - y_3)$
e_u	p_x, p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_3), \frac{1}{\sqrt{2}}(y_2 + y_4)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(x_2 + x_4), \frac{1}{\sqrt{2}}(y_1 + y_3)$

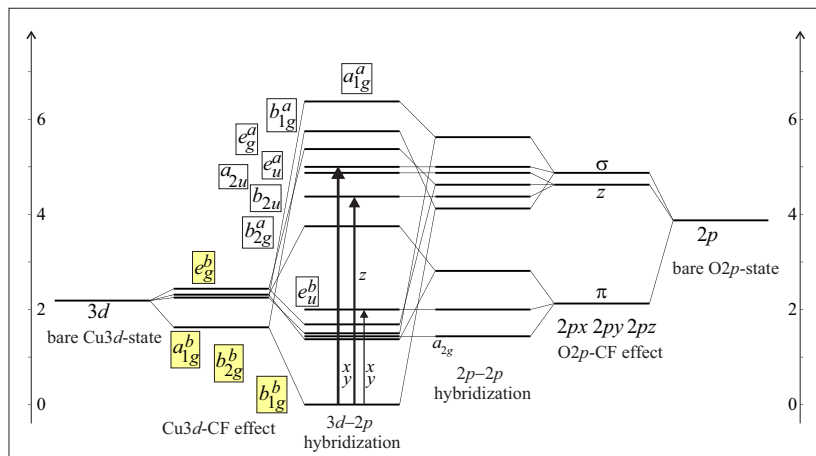


Рис. 5.9. Схема формирования энергетического спектра «дырочных» молекулярных орбиталей в квадратном комплексе CuO_4^{6-} , типичном для «родительских» купратов

гибридизированных в МО $\psi_{b_{1g}}$ представлен на рис. 5.8 вместе со знаками соответствующих атомных орбиталей. Такое состояние иногда представляют как результат смешивания (резонанса) конфигураций $3d^9$ ($d_{x^2-y^2}$ -дырка) и $3d^{10}L$, где L обозначает дырку на лигандах, описываемую функцией $\varphi_{b_{1g}}(2p)$ с симметрией, подобной $d_{x^2-y^2}$ -функции.

Для квадратных комплексов меди (Cu^{2+}) в кристаллах возможно не только глубокое погружение $3d$ -уровней в $2p$ -зону, но даже их выход под $2p$ -зону с образованием связывающих орбиталей преимущественно $3d$ -типа. Это обстоятельство связано с особой устойчивостью конфигурации $3d^{10}$ полностью заполненной $3d$ -оболочки.

5.5. Классификация связи атомов в кристаллах

Характер связи атомов в кристаллах во многом зависит от таких величин, как *потенциал ионизации* (энергия, необходимая для удаления электрона из атома), *электронное сродство* (энергия, выделяющаяся при присоединении к атому одного электрона), *валентность*, *электроотрицательность*.

«Валентность» – неоднозначное и не очень точно определяемое понятие. Чаще всего под ней понимается усредненное до целого число лишних (в сравнении с нейтральным атомом) электронов (отрицательная валентность) или дырок (положительная валентность) на атоме в определенном химическом соединении. Валентность одного и того же элемента в разных соединениях может быть различной, хотя некоторые элементы имеют резко выраженную тенденцию к определенной валентности. Это левые и правые ближайшие соседи инертных газов в таблице Менделеева, которые легко отдают один (щелочные элемен-

ты) или два (щелочноземельные элементы), или, наоборот, принимают один (галлоиды) или два (элементы шестой группы) электрона, образуя при этом устойчивые замкнутые конфигурации инертных газов.

Широко используемая, особенно в химии, шкала электроотрицательностей χ для элементов была введена Полингом. Собственно физический смысл имеет разность электроотрицательностей двух атомов A и B . По Полингу,

$$\begin{aligned} |\chi_A - \chi_B| &\approx 0.2\sqrt{\Delta_{AB}}, \\ \Delta_{AB} &= D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}}, \end{aligned} \quad (5.48)$$

где D_{AA} , D_{BB} , D_{AB} — энергии диссоциации молекул AA , BB , AB . Существует еще несколько шкал электроотрицательностей. Так, по Малликену,

$$\chi_A = \frac{1}{2}(u_A + E_A) \quad (5.49)$$

есть полусумма потенциала ионизации и электронного сродства.

Гомеополярные химические связи в кристаллах образуют или одинаковые элементы, или элементы с близкими химическими свойствами (потенциал ионизации, электронное сродство, электроотрицательность, валентность). Характер гомеополярной связи определяется застройкой валентных электронных оболочек и меняется в широких пределах от *металлической* до *ковалентной*.

Элементы, начинающие застройку валентной оболочки (щелочные, щелочноземельные элементы, малые потенциалы ионизации), образуют *металлические связи*, характеризующиеся коллективизацией валентных электронов по всему кристаллу. Металлическая связь является, как правило, *ненаправленной (изотропной) и ненасыщенной*. Классическими кристаллами с *ковалентной связью*

являются кристаллы со структурой алмаза C, Si, Ge (валентные электроны $2s^2 2p^2$, $3s^2 3p^2$, $4s^2 4p^2$ соответственно), где каждый атом тетраэдрически окружен четырьмя атомами с образованием гибридных sp^3 -орбиталей (см. рис. 1.5). При ковалентной связи происходит обобществление атомами четного числа электронов по два на каждую связь (насыщенные связи!). Наиболее характерная черта ковалентной связи – ее пространственная направленность. Атомы углерода могут вступать и в более сложную связь с образованием слоистой структуры графита. При этом гибридизируются $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -орбитали, образуя три доли гибридной sp^2 -орбитали (см. рис. 1.5), а не участвующая в гибридизации $2p_z$ -орбиталь с одним неспаренным электроном располагается вдоль оси z . В пределах xy -слоев образуются сильные ковалентные связи за счет sp^2 -гибридизации. «Боковое» (π -перекрывание) $2p_z$ -орбиталей сопровождается сильной делокализацией $2p_z$ -электронов, обеспечивающей металлическую проводимость графита. Для элементов с полностью заполненными внешними оболочками (инертные газы) гомеополярные химические связи не образуются.

Рассмотрим в качестве примера пару атомов He, имеющих, как и атом водорода, валентные $1s$ -электроны. Полное заполнение связывающей ψ_g и антисвязывающей ψ_u МО (рис. 5.10) в одноэлектронном приближении не дает выигрыша в энергии, а учет межэлектронного отталкивания приводит только к повышению энергии. Таким образом, молекула He_2 не образуется.

Притяжение и связь двух атомов в инертных газах может обеспечить взаимодействие Ван-дер-Ваальса, которое «появляется» во втором приближении теории возмущений с учетом обычного электрического диполь-дипольного вза-

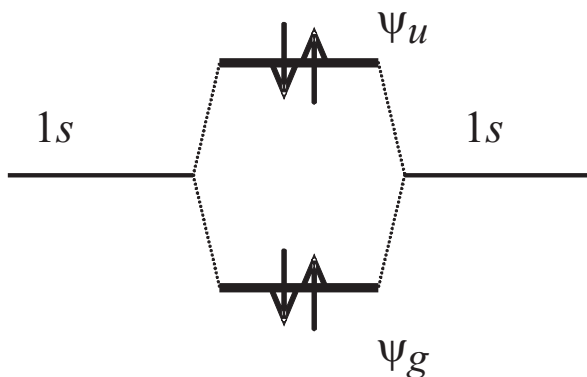


Рис. 5.10. Схема МО и заполнения уровней в предполагаемой молекуле He_2

имодействия

$$\Delta E_{BB} = - \sum_f \frac{|\langle 0 | V_{dd} | f \rangle|^2}{E_f - E_0} = - \frac{C}{R^6}, \quad (5.50)$$

где учтено, что $V_{dd} \sim R^{-3}$. Отметим, что это взаимодействие является основным механизмом связи в *молекулярных* кристаллах. *Гетерополярная связь* образуется атомами с существенно различными электроотрицательностями.

Предельным случаем гетерополярной связи является *ионная связь*. В ионных кристаллах валентный электрон (электроны) электроположительного атома захватывается электроотрицательным атомом, в результате чего образуются положительные и отрицательные ионы (катионы и анионы). Каждый из этих ионов создает сферически симметричное кулоновское поле, поэтому ионная связь ненаправленна и ненасыщенна. Каждый ион стремится окружить себя максимально большим числом ионов противо-

положного знака. Предельно ионная связь соответствует полному пренебрежению эффектами ковалентности (переноса и перекрывания).

В реальных кристаллах приходится иметь дело с ионно-ковалентной связью. Полинг установил эмпирическое соотношение, связывающее степень ионности I связи в соединениях типа AB с разностью электроотрицательностей $|\chi_A - \chi_B|$ (рис. 5.11):

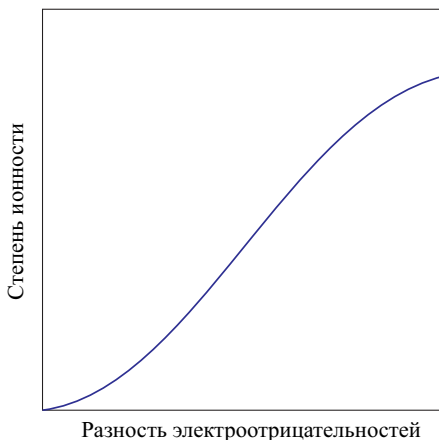


Рис. 5.11. Соотношение Полинга ионность – электроотрицательность

$$I = 1 - e^{-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}}. \quad (5.51)$$

Обычно связь считается чисто ковалентной, если $|\chi_A - \chi_B| < 0.5$. Существенной особенностью гетерополярной (ионно-ковалентной) связи А–В является появление большого электрического дипольного момента в каждой связи.

Глава 6

Электронно-колебательные взаимодействия

6.1. Адиабатическое приближение

До сих пор мы рассматривали движение электронов при фиксированных положениях атомных ядер в кластерах или кристаллах («замороженные» ядерные конфигурации). В общем же случае многоатомная система как совокупность взаимодействующих электронов и ядер является квантовым объектом и описывается волновой функцией $\psi(r, Q)$, где r – совокупность всех электронных координат, Q – совокупность координат ядер (конфигурационные координаты).

В *адиабатическом приближении* используется тот факт, что ядра значительно массивней электронов, поэтому в среднем движутся значительно медленнее последних. Электроны успевают адиабатически следовать за ядрами, и их распределение в пространстве определяется мгновенной конфигурацией ядер. В исходном приближении ядра считаются покоящимися, а их движение учитывается по теории возмущений.

Представим гамильтониан многоатомной системы в виде

$$\hat{H}(r, Q) = \hat{H}(r) + \hat{V}(r, Q) + \hat{T}(Q), \quad (6.1)$$

где $\hat{H}(r)$ – оператор кинетической энергии электронов и многоэлектронных взаимодействий; $\hat{V}(r, Q)$ – оператор кулоновского взаимодействия электронов с ядрами и меж-

ядерного отталкивания; $\hat{T}(Q)$ – оператор кинетической энергии ядер.

Пусть решение уравнения Шредингера для электронной подсистемы при фиксированных, но произвольных положениях ядер

$$\left[\hat{H}(r) + \hat{V}(r, Q) \right] \varphi_n(r, Q) = \varepsilon_n(Q) \varphi_n(r, Q) \quad (6.2)$$

известно. При этом собственные значения $\varepsilon_n(Q)$ и собственные функции $\varphi_n(r, Q)$ параметрически зависят от координат ядер Q , причем

$$\langle \varphi_m(r, Q) | \varphi_n(r, Q) \rangle = \delta_{mn}. \quad (6.3)$$

Собственные функции полного гамильтониана $\hat{H}(r, Q)$ будем искать в виде разложения

$$\psi(r, Q) = \sum_n \chi_n(Q) \varphi_n(r, Q). \quad (6.4)$$

Тогда уравнение

$$\hat{H}(r, Q) \psi(r, Q) = E \psi(r, Q) \quad (6.5)$$

сведется к системе уравнений для «ядерных» функций $\chi(Q)$

$$\sum_n \left[\hat{T}_{mn}(Q) + u_{mn}(Q) \right] \chi_n(Q) = E \chi_m(Q), \quad (6.6)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{T}_{mn}(Q) &= \hat{T}(Q) \delta_{mn} + \hat{\Lambda}_{mn}(Q), \\ u_{mn}(Q) &= \varepsilon_n(Q) \delta_{mn}. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Оператор кинетической энергии ядер имеет вид

$$\hat{T}(Q) = -\hbar^2 \sum_i \frac{1}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2}, \quad (6.8)$$

где i нумерует все ядерные колебательные степени свободы; M_i – приведенная масса, соответствующая обобщенной координате Q_i .

Оператор $\hat{\Lambda}_{mn}$ имеет довольно сложный вид:

$$\Lambda_{mn}(Q) = -\hbar^2 \sum_i \frac{1}{M_i} \left[A_{mn}^{(i)}(Q) \frac{\partial}{\partial Q_i} + \frac{1}{2} B_{mn}^{(i)}(Q) \right], \quad (6.9)$$

$$A_{mn}^{(i)} = \int \varphi_m^* \frac{\partial \varphi_n}{\partial Q_i} dr, \quad B_{mn}^{(i)} = \int \varphi_m^* \frac{\partial^2 \varphi_n}{\partial Q_i^2} dr.$$

С точки зрения теории возмущений систему уравнений (6.6) можно рассматривать как задачу на собственные числа и собственные векторы матрицы возмущения

$$\hat{H}_{mn} = \hat{T}_{mn} + u_{mn}, \quad (6.10)$$

матричные элементы которой являются дифференциальными операторами в Q -пространстве.

Как известно, применение того или иного варианта теории возмущений существенно зависит от характера энергетического спектра нулевого приближения, а в нашем случае – от $\varepsilon_n(Q)$. Выделим, как обычно, три случая:

1. Изолированный синглетный уровень $\varepsilon_n(Q)$.
2. Изолированный вырожденный уровень $\varepsilon_n(Q)$.
3. Несколько близких синглетных уровней $\varepsilon_{n_1}(Q)$, $\varepsilon_{n_1}(Q)$ – квазивырождение.

В случае изолированного синглета $\varepsilon_n(Q)$ в первом приближении теории возмущений учитываются только диагональные матричные элементы \hat{H}_{nn} , так что

$$\psi_n(r, Q) = \chi_n(Q) \varphi_n(r, Q), \quad (6.11)$$

где $\chi_n(Q)$ удовлетворяет уравнению

$$\left[\hat{T}(Q) + \hat{\Lambda}_{nn}(Q) + \varepsilon_n(Q) \right] \chi_n(Q) = E \chi_n(Q). \quad (6.12)$$

Эти два соотношения составляют основу *адиабатического приближения*, в котором движение ядер приводит лишь к изменению электронного распределения без переходов между различными электронными состояниями. Величины $\varepsilon_n(Q)$, определяющие среднее поле электронов в n -состоянии, называются *адиабатическими потенциалами*. В адиабатическом приближении учитывается только диагональная часть оператора $\hat{\Lambda}_{mn}$.

Адиабатический потенциал играет роль потенциальной энергии колебательного движения ядер и для соединений типа окислов переходных ионов обычно представляется в виде конфигурационных кривых, отражающих зависимость энергии электронов от среднего расстояния между центральным катионом и лигандами.

Операторы $\hat{\Lambda}_{mn}$ при $n \neq m$ носят название *операторов неадиабатичности*. Их учет по теории возмущений приводит к перемешиванию (взаимодействию) различных электронных состояний (m и n) и выходу за рамки адиабатического приближения.

Волновая функция синглета $\varphi_n(r, Q)$ всегда может быть выбрана вещественной. В этом случае $\hat{\Lambda}_{nn}$ не содержит дифференциальных операторов, поскольку

$$A_{nn}^{(i)} = \int \varphi_n^* \frac{\partial \varphi_n}{\partial Q_i} dr = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial Q_i} \int \varphi_n^* \varphi_n dr = 0, \quad (6.13)$$

а значит, величина $(\hat{\Lambda}_{nn}(Q) + \varepsilon_n(Q))$ имеет смысл обычной потенциальной энергии, причем ее экстремумы определяются прежде всего особенностями адиабатического потенциала $\varepsilon_n(Q)$.

Пусть $(\hat{\Lambda}_{nn}(Q) + \varepsilon_n(Q))$ имеет абсолютный минимум в точке Q_0 , тогда в гармоническом приближении

$$\Lambda_{nn} + \varepsilon_n \approx E_n^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} W_{ij} (Q_i - Q_{0i}) (Q_j - Q_{0j}), \quad (6.14)$$

где

$$E_n^{(0)} = \Lambda_{nn}(Q_0) + \varepsilon_n(Q_0), \quad (6.15)$$

$$W_{ij} = \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} [\varepsilon_n(Q) + \Lambda_{nn}(Q)] \Big|_{Q_0}.$$

Уравнение Шредингера (6.12) для $\chi_n(Q)$ с таким потенциалом после перехода к нормальным координатам дает известные осцилляторные решения.

В пределе бесконечно тяжелых и неподвижных ядер ядерная подсистема локализуется в точках Q_0 и электронная волновая функция имеет вид $\varphi_n(r, Q_0)$, что дало основание Борну и Оппенгеймеру ввести простое *адиабатическое приближение*, в котором электронно-колебательная функция (6.11) имеет вид

$$\psi_n(r, Q_0) = \chi_n(Q) \varphi_n(r, Q_0). \quad (6.16)$$

Приближение Борна–Оппенгеймера удобно и тем, что электронная волновая функция реализует базис неприводимого представления группы симметрии, соответствующей ядерной конфигурации Q_0 .

6.2. Вибронный гамильтониан и теорема Яна–Теллера

Предположим теперь, что при определенной исходной конфигурации ядер Q_0 многоатомной системы в электронной подсистеме имеется орбитально вырожденный уро-

вень, или группа уровней с близкими энергиями (квази-вырожденный уровень), отделенные значительной энергетической щелью от остальных электронных состояний.

Полагая смещения ядер $(Q_i - Q_{0i})$ из точки Q_0 во всех случаях малыми, представим оператор $\hat{V}(r, Q)$ в точном гамильтониане (6.1) в виде разложения

$$\begin{aligned} \hat{V}(r, Q) = & V(r, Q_0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} (Q_i - Q_{0i}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{Q_0} (Q_i - Q_{0i}) (Q_j - Q_{0j}) + \dots \quad (6.17) \end{aligned}$$

Гамильтониан $\hat{H}(r, Q)$, а значит, и $\hat{V}(r, Q)$ являются скаляром группы точечной симметрии конфигурации ядер в точке Q_0 .

Из смещений ядер многоатомной системы можно образовать линейные комбинации $Q_{\Gamma\mu}$ — симметризованные смещения, реализующие базис неприводимого представления $D^{(\gamma)}$ группы G_0 . В терминах симметризованных смещений представим гамильтониан $\hat{H}(r, Q)$, ограничившись в $\hat{V}(r, Q)$ квадратичными слагаемыми, как

$$\begin{aligned} \hat{H}(r, Q) = & \hat{T}(Q) + \hat{U}(r, Q), \\ \hat{U}(r, Q) = & \hat{H}(r, Q_0) + \sum_{\gamma\nu} \hat{V}_\nu^{\gamma*}(r) Q_\nu^\gamma + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\gamma_1\gamma_2\gamma\nu} \hat{W}_\nu^{\gamma_1\gamma_2\gamma*}(r) [Q^{\gamma_1} \times Q^{\gamma_2}]_\nu^\gamma = \hat{H}(r, Q_0) + \Delta\hat{U}(r, Q), \end{aligned} \quad (6.18)$$

где $\Delta\hat{U}$ — оператор *вибронного взаимодействия*, $[Q^{\gamma_1} \times Q^{\gamma_2}]_\nu^\gamma$ — квадратичная комбинация смещений

$Q^{\gamma_1} Q^{\gamma_2}$, преобразующаяся по неприводимому представлению $D^{(\gamma)}$ группы G_0 , \hat{V}_ν^γ и $\hat{W}_\nu^{\gamma_1 \gamma_2 \gamma}$ – комбинации $\left. \frac{\partial V}{\partial Q_i} \right|_0$ и $\left. \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right|_0$, являющиеся электронными операторами, также преобразующимися по $D^{(\gamma)}$.

Выберем N борн-опенгеймеровских электронных функций $\varphi_n(r, Q_0)$ ($n = 1, 2, \dots, N$) N -кратно вырожденного (или квазивырожденного) уровня за нулевое приближение. В первом приближении теории возмущений собственные функции гамильтониана $\hat{H}(r, Q)$ – правильные линейные комбинации

$$\psi(r, Q) = \sum_{i=1}^N \chi_i(Q) \varphi_i(r, Q_0) \quad (6.19)$$

с функциями $\chi_i(Q)$ типа

$$\sum_{k=1}^N \left[\hat{H}_{ik}(Q) - E \delta_{ik} \right] \chi_k = 0, \quad (6.20)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ik} &= \left\langle \varphi_i(r, Q_0) \left| \hat{H}(r, Q) \right| \varphi_k(r, Q_0) \right\rangle = \\ &= \left[\hat{T}(Q) + \varepsilon_i(Q_0) \right] \delta_{ik} + \left\langle \varphi_i(r, Q_0) \left| \Delta \hat{U}(r, Q) \right| \varphi_k(r, Q_0) \right\rangle, \end{aligned} \quad (6.21)$$

поскольку $\varphi_i(r, Q_0)$ являются собственными функциями оператора $\hat{H}(r, Q_0)$ с собственными значениями $\varepsilon_i(Q_0)$ (различными в случае квазивырождения и совпадающими для вырожденного уровня).

Существенно немультпликативная по электронным и ядерным переменным функция вида (6.19) носит название *вибронной*, а соответствующие состояния – *вибронными состояниями*, или *ян-теллеровскими поляронами*.

Вибронный гамильтониан, изображаемый $N \times N$ матрицей \hat{H}_{ik} , является оператором в пространстве ядерных смещений. Принципиальную роль в вибронном гамильтониане играет его недиагональная часть $\Delta\hat{U}_{ik}$ ($i \neq k$), без которой система N вибронных уравнений (6.20) распалась бы на N независимых уравнений для каждого i -го электронного состояния. Именно наличие недиагональных электронных матричных элементов оператора вибронного взаимодействия приводит к перемешиванию электронных и колебательных состояний и образованию специфического вибронного состояния.

Если N функций $\varphi_i(r, Q_0)$ образуют базис неприводимого представления $D^{(\Gamma)}$ группы G_0 , то для расчета матрицы вибронного взаимодействия можно воспользоваться теоремой Вигнера – Эккарта, согласно которой для оператора $\hat{V}_{\gamma\nu}$, определяющего линейное вибронное взаимодействие

$$\left\langle \varphi_{\Gamma\mu} \left| \hat{V}_{\nu}^{\gamma}(r) \right| \varphi_{\Gamma\mu'} \right\rangle = (-1)^{\Gamma-\mu} \left\langle \begin{array}{ccc} \Gamma & \gamma & \Gamma \\ -\mu & \nu & \mu' \end{array} \right\rangle^* \langle \Gamma \| V^{\gamma} \| \Gamma \rangle, \quad (6.22)$$

где $\left\langle \begin{array}{ccc} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{array} \right\rangle$ – коэффициент Вигнера точечной группы $\langle \Gamma \| V^{\gamma} \| \Gamma \rangle$ – приведенный матричный элемент. Совершенно аналогичное соотношение можно написать и для оператора $\hat{W}_{\nu}^{\gamma_1\gamma_2\gamma}$, определяющего квадратичное вибронное взаимодействие.

Таким образом, операторы $\hat{V}_{\nu}^{\gamma}(r)$ и $\hat{W}_{\nu}^{\gamma_1\gamma_2\gamma}(r)$ в пространстве $\varphi_{\Gamma\mu}(r, Q_0)$ -функций можно заменить на эффективные:

$$\hat{V}_{\nu}^{\gamma}(\vec{r}) \Rightarrow V_{\gamma} \hat{C}_{\nu}^{\gamma}, \quad \hat{W}_{\nu}^{\gamma_1\gamma_2\gamma}(\vec{r}) \Rightarrow W_{\gamma_1\gamma_2\gamma} \hat{C}_{\nu}^{\gamma}, \quad (6.23)$$

где оператор \hat{C}_ν^γ определен согласно

$$\left\langle \varphi_{\Gamma\mu} \left| \hat{C}_\nu^\gamma \right| \varphi_{\Gamma\mu'} \right\rangle = (-1)^{\Gamma-\mu} \left\langle \begin{array}{ccc} \Gamma & \gamma & \Gamma \\ -\mu & \nu & \mu' \end{array} \right\rangle^*, \quad (6.24)$$

$$V_\gamma \equiv \left\langle \Gamma \left\| \hat{V}_\nu^\gamma \right\| \Gamma \right\rangle, \quad W_{\gamma_1\gamma_2\gamma} \equiv \left\langle \Gamma \left\| \hat{W}_\nu^{\gamma_1\gamma_2\gamma} \right\| \Gamma \right\rangle. \quad (6.25)$$

Слагаемые с $\gamma = A_1$ (A_1 – тождественное представление группы G_0) характеризуются матрицами, диагональными на $\varphi_{\Gamma\mu}$ -базисе. Объединяя эти слагаемые с оператором $\hat{T}(Q)$ кинетической энергии ядер, переходя к нормальным координатам и обозначая их также $Q_{\Gamma\mu}$, представим вибронный гамильтониан в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (6.26)$$

где

$$\hat{H}_0 = -\hbar^2 \sum_{\gamma\nu} \frac{1}{2M_\gamma} \frac{\partial^2}{\partial Q_{\gamma\nu}^2} + \frac{1}{2} \sum_{\gamma\nu} K_\gamma Q_{\gamma\nu}^2 \quad (6.27)$$

есть гамильтониан системы независимых осцилляторов,

$$\hat{H}_1 = \sum_{\gamma(\neq A_1), \nu} V_\gamma \hat{C}_\nu^\gamma Q_\nu^* \quad (6.28)$$

есть оператор линейного вибронного взаимодействия,

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\gamma_1\gamma_2} \sum_{\gamma \neq A_1} W_{\gamma_1\gamma_2\gamma} \hat{C}_\nu^\gamma [Q^{\gamma_1} \times Q^{\gamma_2}]_\nu^* \quad (6.29)$$

есть оператор квадратичного вибронного взаимодействия.

Параметры V_γ и $W_{\gamma_1\gamma_2\gamma}$ носят название *констант линейной и квадратичной вибронной связи* соответственно.

Слагаемое $\varepsilon(Q_0)$ в вибронном гамильтониане (6.26) опущено, что соответствует отсчету энергии от вырожденного электронного уровня.

Оператор вибронного взаимодействия $\hat{H}_1 + \hat{H}_2$ действует как оператор возмущения в электронной подсистеме, приводя к расщеплению вырожденного электронного уровня, т. е. к расщеплению адиабатических потенциалов на N ветвей. При этом «центр тяжести» электронного уровня сохраняется, поскольку шпур матриц операторов \hat{C}_ν^γ при $\gamma \neq A_1$ равен нулю. Для каждой ветви полный адиабатический потенциал представляет собой сумму

$$\varepsilon_k(Q) = \frac{1}{2} \sum_{\gamma\nu} K_\gamma Q_{\gamma\nu}^2 + \Delta\varepsilon_k(Q), \quad (6.30)$$

где $\Delta\varepsilon_k(Q)$ – корни уравнения

$$\det \left| (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)_{ij} - \Delta\varepsilon \right| = 0, \quad (6.31)$$

т. е. собственные значения вибронного гамильтониана, рассматриваемого как электронный оператор.

Как показали Ян и Теллер, расщепление адиабатических потенциалов имеет место уже с учетом \hat{H}_1 , т. е. линейной вибронной связи. Другими словами, для любых многоатомных систем всегда найдутся низкосимметричные смещения ядер, снимающие электронное вырождение уже в первом порядке теории возмущений. Единственным исключением является случай, когда точке Q_0 соответствует линейное расположение атомов – линейная молекула.

Эти утверждения составляют *теорему Яна – Теллера*: для любых многоатомных систем среди адиабатических потенциалов, вырожденных в точке Q_0 , всегда найдется хотя бы один, не имеющий в этой точке экстремума, исключение – линейная молекула. Другими словами: все

нелинейные конфигурации ядер нестабильны для орбитально вырожденных электронных состояний. Отсутствие экстремума адиабатических потенциалов в точке вырождения иногда интерпретируется как неустойчивость многоатомных систем с электронным вырождением по отношению к самопроизвольному искажению симметричной конфигурации ядер, сопровождаемому снятием электронного вырождения. С другой стороны, оператор вибронного взаимодействия $\hat{H}_1 + \hat{H}_2$ является инвариантом группы G_0 и не может снимать вырождения основного состояния системы ни в каком порядке теории возмущений. Следовательно, электронное вырождение переходит в *вибронное вырождение*, т. е. основной вибронный уровень энергии будет описываться набором вибронных функций типа (6.19) так же, как и электронных функций, образующих базис неприводимого представления $D^{(\gamma)}$ группы G_0 . *Статический* эффект Яна–Теллера заключается просто в понижении симметрии равновесной конфигурации ядер, тогда как «динамический» эффект Яна–Теллера связан с формированием суперпозиций, эквивалентных по энергии вибронных состояний.

Отметим, что под названием *эффект Яна–Теллера* в литературе объединяются самые различные эффекты, связанные со смешиванием электронных состояний ядерными смещениями. Точнее их следовало бы называть *вибронными эффектами*.

Эффект Яна–Теллера для квазивырожденного уровня, или псевдоэффект Яна–Теллера, был предсказан теоретически Опиком и Прайсом⁸ в 1957 г.

⁸ *Opik U., Pryce M. H. L.* Studies of the Jahn–Teller effect. I. A survey of the static problem // *Proc. Roy. Soc.* 1957. Vol. 238. P. 425.

6.3. Линейная вибронная $E - e$ -задача

6.3.1. Линейная вибронная $E - e$ -задача в октаэдрических комплексах

Одним из наиболее популярных в литературе является анализ вибронных эффектов в октаэдрических комплексах типа ML_6 с центральным ионом, находящимся в двукратно вырожденном орбитальном E -состоянии (высокоспиновые комплексы Cu^{2+} ($3d^9$), Mn^{3+} ($3d^4$) – так называемых *ян-теллеровских ионов*), окруженным немагнитными ионами типа O^{2-} , F^- – лигандами. Симметризованные смещения, не связанные с поступательным и вращательным движением комплекса как целого, определяются только через комбинации смещений ионов лигандов L (табл. 6.1).

На рис. 6.1 для иллюстрации представлены смещения ионов 1 ÷ 6 в модах Q_2 - и Q_3 -симметрии. Вибронный гамильтониан $\hat{H}_1 + \hat{H}_2$ фактически представляет собой для электронной подсистемы гамильтониан низкосимметричного КП, обусловленного низкосимметричными смещениями. Ограничимся для простоты только линейной вибронной связью. В этом случае для электронного E -уровня активными в эффекте Яна – Теллера будут только e_g -моды смещений Q_2 и Q_3 , поскольку (см. разд. 3.7.) симметричный квадрат $[D^{(E)}]^2 = A_1 + E$. Трансформационные свойства мод Q_2 и Q_3 совпадают со свойствами соответственно $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} электронных функций e_g -типа.

Обозначая электронные функции E -уровня φ_1 и φ_2 ($\varphi_1 \sim d_{z^2}$, $\varphi_2 \sim d_{x^2-y^2}$) и учитывая, что матрицы операторов $C_1^E \sim d_{z^2}$ и $C_2^E \sim d_{x^2-y^2}$ на базисе (φ_1, φ_2) совпадают с матрицами Паули $\hat{\sigma}_z$ и $\hat{\sigma}_x$ соответственно, получим оператор линейного вибронного взаимодействия в виде

$$\hat{H}_1 = V_E (Q_2 \hat{\sigma}_x + Q_3 \hat{\sigma}_z) . \quad (6.32)$$

Таблица 6.1. Симметризованные смещения октаэдрического комплекса ML_6

Тип (мода) смещения	Комбинации декартовых смещений ионов $L_1 \div L_6$
$Q_1 = Q_{A_1}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(X_2 - X_5 + Y_3 - Y_6 + Z_1 - Z_4)$
$Q_{e_g} = \begin{cases} Q_2 \\ Q_3 \end{cases}$	$\begin{aligned} &\frac{1}{2}(X_2 - X_5 - Y_3 + Y_6) \\ &\frac{1}{2}(2Z_1 - 2Z_4 - X_2 + X_5 - Y_3 + Y_6) \end{aligned}$
$Q_{t_{2g}} = \begin{cases} Q_4 \\ Q_5 \\ Q_6 \end{cases}$	$\begin{aligned} &\frac{1}{2}(Z_3 - Z_6 + Y_1 - Y_4) \\ &\frac{1}{2}(X_1 - X_4 + Z_2 - Z_5) \\ &\frac{1}{2}(Y_2 - Y_5 + X_2 - X_6) \end{aligned}$
$Q'_{t_{1u}} = \begin{cases} Q_7 \\ Q_8 \\ Q_9 \end{cases}$	$\begin{aligned} &\frac{1}{2}(X_3 + X_1 + X_6 + X_4) \\ &\frac{1}{2}(Y_2 + Y_1 + Y_5 + Y_4) \\ &\frac{1}{2}(Z_2 + Z_3 + Z_5 + Z_6) \end{aligned}$
$Q''_{t_{1u}} = \begin{cases} Q_{10} \\ Q_{11} \\ Q_{12} \end{cases}$	$\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{2}}(X_2 + X_5) \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_3 + Y_6) \\ &\frac{1}{\sqrt{2}}(Z_1 + Z_4) \end{aligned}$
$Q_{t_{2u}} = \begin{cases} Q_{13} \\ Q_{14} \\ Q_{15} \end{cases}$	$\begin{aligned} &\frac{1}{2}(X_3 + X_6 - X_1 - X_4) \\ &\frac{1}{2}(Y_1 + Y_4 - Y_2 - Y_5) \\ &\frac{1}{2}(Z_2 + Z_5 - Z_3 - Z_6) \end{aligned}$

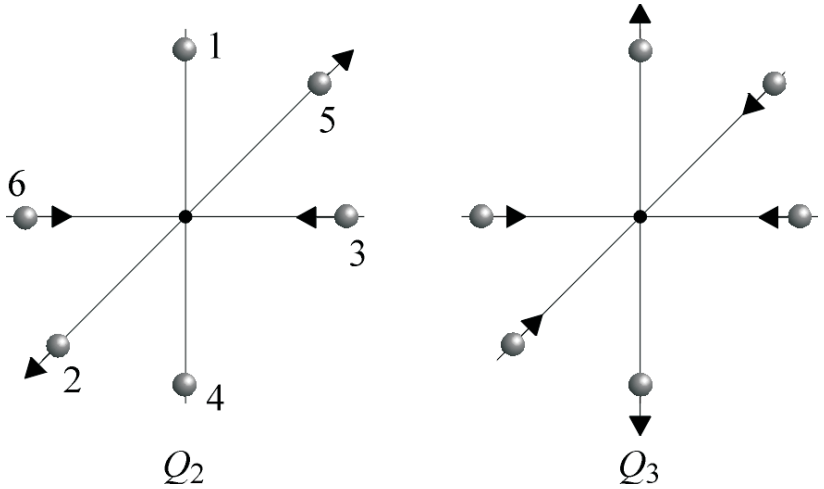


Рис. 6.1. Схема смещений ионов $1 \div 6$ комплекса ML_6 в модах Q_2 - и Q_3 -симметрии

В «полярных координатах»

$$Q_2 = \rho \sin \varphi, \quad Q_3 = \rho \cos \varphi, \quad (6.33)$$

где $\rho^2 = Q_1^2 + Q_2^2$, \hat{H}_1 примет вид

$$\hat{H}_1 = V_E \rho (\sin \varphi \hat{\sigma}_x + \cos \varphi \hat{\sigma}_z) = V_E \rho \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ \sin \varphi & -\cos \varphi \end{pmatrix}. \quad (6.34)$$

Собственные значения вибронного гамильтониана \hat{H}_1 находятся легко:

$$\Delta \varepsilon_{\pm} = \pm |V_E| \rho, \quad (6.35)$$

так что для ветвей адиабатического потенциала, связанного с e_g -модами Q_2 и Q_3 , имеем

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{1}{2} K_E \rho^2 \pm |V_E| \rho. \quad (6.36)$$

Форма адиабатических потенциалов $\varepsilon_{\pm} = f(Q_2, Q_3)$ (так называемая мексиканская шляпа) представлена на рис. 6.2. Нижняя ветвь адиабатического потенциала

$$\varepsilon_- = \frac{1}{2} K_E \rho^2 - |V_E| \rho \quad (6.37)$$

обладает характерным эквивалентным континуумом минимумов (желобом). Радиус желоба ρ_0 и глубину минимумов (*энергию ян-теллеровской стабилизации* E_{JT}) легко найти:

$$\rho_0 = \frac{|V_E|}{K_E}, \quad \varepsilon_-(\rho_0) = -\frac{V_E^2}{2K_E}, \quad E_{JT} = +\frac{V_E^2}{2K_E}. \quad (6.38)$$

Энергетическая щель между ветвями адиабатического потенциала (ян-теллеровское расщепление) в точках минимумов равна

$$\varepsilon_+(\rho_0) - \varepsilon_-(\rho_0) = 2\frac{V_E^2}{K_E} = 4E_{JT}. \quad (6.39)$$

Электронные функции, соответствующие двум ветвям ε_{\pm} , находятся как собственные векторы матрицы \hat{H}_1 (6.34).

$$\left. \begin{aligned} \psi_+ &= \cos \frac{\varphi}{2} \varphi_1 + \sin \frac{\varphi}{2} \varphi_2 \\ \psi_- &= -\sin \frac{\varphi}{2} \varphi_1 + \sin \frac{\varphi}{2} \varphi_2 \end{aligned} \right\} \quad \text{при } V_E > 0 \quad (6.40)$$

(при $V_E < 0$ вектора меняются местами).

С учетом квадратичной вибронной связи \hat{H}_2 желоб «мексиканской шляпы» гофрируется, на нем появляются три эквивалентных минимума при $\varphi = 0, \frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3}$ (или $\varphi = \frac{\pi}{3}, \pi, \frac{5\pi}{3}$), разделенных потенциальными барьерами с высотой, пропорциональной константе квадратичной вибронной связи. Эти минимумы определяют три эквивалентные тетрагональные искажения октаэдра (вдоль осей x , y или z).

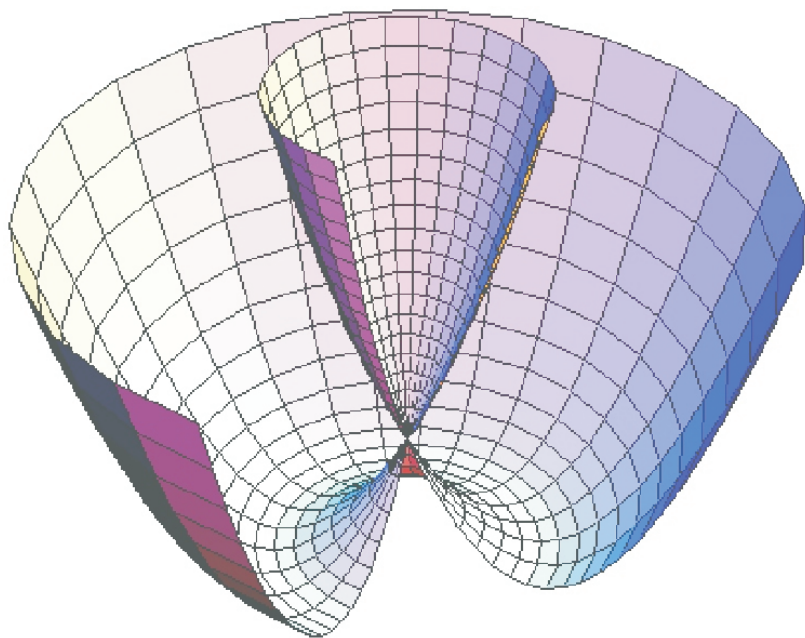


Рис. 6.2. Форма адиабатических потенциалов $\varepsilon_{\pm} = f(Q_2, Q_3)$ («мексиканская шляпа»)

Решение системы вибронных уравнений (6.20) даже в случае простой линейной $E - e$ -задачи сложно. Задача может быть упрощена в предельных случаях *слабой* или *сильной вибронной связи*, определяемых величиной отношения энергии E_{JT} ян-теллеровской стабилизации к энергии кванта колебаний в желобе (вдоль координаты ρ) $\hbar\omega_E = \hbar\sqrt{K_E/M_E}$:

$$\begin{aligned} \frac{E_{JT}}{\hbar\omega_E} &\ll 1 - \text{слабая вибронная связь,} \\ \frac{E_{JT}}{\hbar\omega_E} &\gg 1 - \text{сильная вибронная связь.} \end{aligned} \quad (6.41)$$

В пределе слабой вибронной связи для решения системы (6.20) обычно пользуются теорией возмущений.

В пределе сильной вибронной связи для линейной $E - e$ -задачи становится применимым рассмотрение нижних вибронных состояний в рамках адиабатического приближения.

В этом приближении возможно разделение радиальных (ρ) и угловых (φ) переменных в вибронной функции для каждой ветви адиабатического потенциала, так что

$$\psi_{\pm}(r, \rho, \varphi) = \varphi_{\pm}(r, \varphi) \Phi(\varphi) \frac{\chi^{(\pm)}(\rho)}{\sqrt{\rho}}, \quad (6.42)$$

где $\Phi(\varphi)$ является собственной функцией оператора « z -компоненты момента» $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$,

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi = m\Phi, \quad \text{где } \Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (6.43)$$

с собственным значением, принимающим полуцелые значения $m = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \dots$, что вытекает из требования 2π -периодичности полной функции $\psi_{\pm}(r, \rho, \varphi)$ (электронные

функции $\varphi_{\pm}(r, \varphi)$ имеют период 4π). «Радиальные» функции $\chi^{(\pm)}(\rho)$ являются решением уравнения ангармонического осциллятора

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_E} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + V_m^{\pm}(\rho) \right] \chi(\rho) = E \chi(\rho), \quad (6.44)$$

$$V_m^{\pm}(\rho) = \frac{1}{2} K_E \rho^2 \pm |V_E \rho| + \frac{\hbar^2 m^2}{2M_E \rho^2},$$

причем потенциальная энергия такого осциллятора отличается от адиабатического потенциала ε_{\pm} наличием центробежной энергии вращения. Зависимость $V_m^{\pm}(\rho)$ пред-

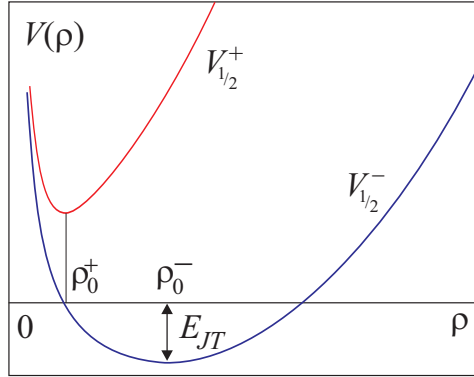


Рис. 6.3. Потенциальная энергия $V_m^{\pm}(\rho)$

ставлена на рис.6.3. Отметим, что наличие минимума $V_m^+(\rho)$ при ρ_0^+ обусловлено только «центробежной силой». В гармоническом приближении для нижних вибронных состояний уравнение (6.44) переходит в обычное уравнение линейного гармонического осциллятора. В этом случае вибронные состояния и вибронный спектр примут вид

$$\psi_{mn}^{(\pm)}(r, \rho, \varphi) \approx \varphi^{\pm}(r, \varphi) \frac{e^{im\varphi} \chi_n(\rho - \rho_0^{\pm})}{\sqrt{2\pi\rho_0^{\pm}}}, \quad (6.45)$$

$$E_{mn}^+ = \hbar\omega_m \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar |m| \omega_m, \quad \omega_m = \sqrt{3} \left(\frac{V_E^2}{\hbar |m|} \right)^{\frac{1}{3}},$$

$$E_{mn}^- = \hbar\omega_E \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 m^2}{2M_E(\rho_0^-)^2} - E_{JT}, \quad (6.46)$$

где

$$\chi_n(\rho - \rho_0) = N_n H_n(\rho - \rho_0) e^{-\frac{(\rho - \rho_0)^2}{2l^2}} \quad (6.47)$$

(H_n – полином Эрмита, $l = \sqrt{\hbar/M_E\omega_E}$) – обычная осцилляторная функция.

Вибронная функция (6.45) имеет наглядный физический смысл. Множитель $\chi_n(\rho - \rho_0)$ описывает гармоническое колебание величины деформации октаэдра, множитель $e^{im\varphi}$ – вращение волны деформации вокруг центра октаэдра. Электронная волновая функция $\varphi^\pm(r, \varphi)$ адиабатически следует за этой волной деформации. Двукратное вырождение энергетических уровней ($E_{mn} \equiv E_{|m|n}$) связано с эквивалентностью вращений по и против часовой стрелки в желобе.

Наиболее прост вибронный спектр нижней ветви адиабатического потенциала – это суперпозиция электронной ($-E_{JT}$), «классических» колебательной ($\hbar\omega_E (n + \frac{1}{2})$) и вращательной ($[\hbar^2 m^2]/[2M_E(\rho_0^-)^2]$) энергий.

В рассматриваемом пределе сильной вибронной связи для нижних вибронных состояний $\rho_0^- \approx |V_E|/(2K_E)$ и квант вращательной энергии много меньше кванта колебательной энергии:

$$\frac{\hbar^2}{2M_E(\rho_0^-)^2} = \frac{2\hbar^2 K_E^2}{M_E V_E^2} = \frac{\hbar^2 K_E}{M_E E_{JT}} = \left(\frac{\hbar\omega_E}{E_{JT}} \right) \hbar\omega_E \ll \hbar\omega_E. \quad (6.48)$$

Рассмотрим особенности решения вибронной $E - e$ -задачи при наличии внешних возмущений – электронных или механических (упругих).

В качестве простейшего электронного возмущения, снимающего вырождение E -уровня, рассмотрим действие низкосимметричного КП, описываемого эффективным гамильтонианом

$$\begin{aligned}\Delta\hat{H}_1 &= b_2 \hat{\sigma}_x + b_3 \hat{\sigma}_z = b (\sin \varphi_0 \hat{\sigma}_x + \cos \varphi_0 \hat{\sigma}_z) , \\ b &= \sqrt{b_2^2 + b_3^2}, \quad b_2 = b \sin \varphi_0, \quad b_3 = b \cos \varphi_0 ,\end{aligned}\tag{6.49}$$

где $b_{2,3} (b, \varphi_0)$ – параметры НКП. Оператор типа $\Delta\hat{H}_1$ легко получить из гамильтониана \hat{H}_1 (6.32), полагая в нем Q_2, Q_3 некоторыми статическими смещениями, тогда $b_2 = V_E Q_2^{(0)}$, $b_3 = V_E Q_3^{(0)}$.

Собственные значения гамильтониана

$$\hat{H}'_1 = \hat{H}_1 + \Delta\hat{H}_1\tag{6.50}$$

легко находятся:

$$\Delta\varepsilon_{\pm}(\rho, \varphi) = \pm \left[1 + \left(\frac{b}{\rho V_E} \right)^2 + 2 \frac{b}{\rho V_E} \cos(\varphi - \varphi_0) \right]^{\frac{1}{2}} \rho |V_E| .\tag{6.51}$$

Так что с учетом линейного вибронного взаимодействия адиабатический потенциал

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{1}{2} K_E \rho^2 + \Delta\varepsilon_{\pm}(\rho, \varphi) = \varepsilon_{\pm}(\rho, \varphi)\tag{6.52}$$

теперь теряет аксиальную симметрию и становится функцией как ρ , так и φ . Элементом симметрии потенциала

остается только плоскость $\varphi = \varphi_0$, $\varphi = \varphi_0 \pm \pi$. «Мексиканская шляпа» деформируется: дно желоба на ветви ε_- поднимается и опускается, достигая экстремальных положений $-(E_{JT} \pm b)$ как раз в точках пересечения с плоскостью симметрии «шляпы». Сечение адиабатического потенциала плоскостью $\varphi = \varphi_0$, $\varphi = \varphi_0 \pm \pi$, когда

$$\varepsilon_{\pm}(\rho) = \frac{1}{2} K_E \rho^2 \pm (\rho |V_E| \pm b) \quad (6.53)$$

(с независимыми вариантами знаков перед b) приведено на рис. 6.4. При $\rho = 0$ расстояние между ветвями потенци-

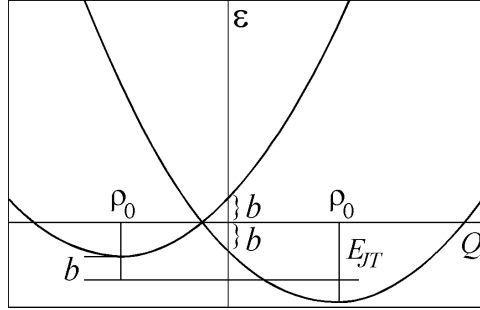


Рис. 6.4. Сечение адиабатического потенциала

ала равно $2|b|$ – величине расщепления электронного E -уровня под действием $\hat{V}_{нкп} = \Delta \hat{H}_1$. Эта же величина ($2|b|$) определяет и расстояние между максимальным и минимальным положениями дна желоба.

При низких температурах система будет находиться в единственном абсолютном минимуме при $\rho = \rho_0$ и $\varphi = \varphi_0$ (или $\varphi = \varphi_0 \pm \pi$, в зависимости от соотношения знаков V_E и b). Другими словами, если в отсутствие низкосимметричного электронного возмущения среднее значение $\langle Q_2 \rangle = \langle Q_3 \rangle = 0$ и октаэдр ML_6 в «среднем» не искажен, то наличие сколь угодно слабого НКП будет приводить к

стабилизации определенного искажения комплекса с величиной $\rho = \rho_0$, вообще не зависящей от НКП (!), и величиной φ , определяемой не величиной, а «ориентацией» НКП. Параметр b , характеризующий величину НКП, будет обуславливать всего лишь интервал температур $kT \ll |b|$, в котором эффект стабилизации искажений октаэдра проявляется наиболее эффективно. Таким образом, мы имеем пример системы с гигантским «электромеханическим» эффектом, когда малое электронное воздействие может приводить к аномально большим упругим деформациям системы.

С другой стороны, рассматриваемая нами задача является классическим примером так называемого *псевдо-эффекта Яна – Теллера*, связанного с проявлением вибронных эффектов для систем с близкими электронными уровнями.

Малое механическое возмущение, действующее на упругую подсистему октакомплекса ML_6 , представим как

$$\Delta\varepsilon = p_2 Q_2 + p_3 Q_3 = p \rho \cos(\varphi - \varphi_0), \quad (6.54)$$

где

$$p = \sqrt{p_2^2 + p_3^2}, \quad p_2 = p \sin \varphi_0, \quad p_3 = p \cos \varphi_0, \quad (6.55)$$

а p_2, p_3 – величины, определяемые различными компонентами тензора механических напряжений. С учетом возмущения $\Delta\varepsilon$ адиабатический потенциал линейной E – e -задачи примет вид

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{1}{2} K_E \rho^2 \pm |V_E| \rho + p \rho \cos(\varphi - \varphi_0), \quad (6.56)$$

т. е. искаженной «мексиканской шляпы» с плоскостью симметрии $\varphi = \varphi_0, (\varphi_0 \pm \pi)$. В этой плоскости (рис. 6.5)

$$\varepsilon_{\pm}(\rho) = \frac{1}{2} K_E \rho^2 \pm (|V_E| \pm p) \rho \quad (6.57)$$

(с независимыми вариантами знаков перед p). Для нижней

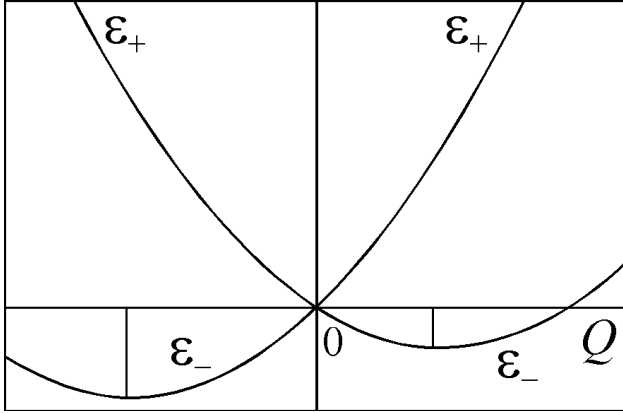


Рис. 6.5. Сечение адиабатического потенциала плоскостью $\varphi = \varphi_0$, $(\varphi_0 \pm \pi)$

ветви адиабатического потенциала при этом имеем два минимума в точках

$$\rho_{\pm} = \frac{|V_E|, \pm p}{K_E} = \rho_0 \pm \Delta\rho_0, \quad \Delta\rho_0 = \frac{p}{K_E}, \quad (6.58)$$

$$\varepsilon_{-}(\rho_{\pm}) = -\frac{1}{2} K_E (\rho_0 \pm \Delta\rho_0)^2. \quad (6.59)$$

Эти минимумы – наибольший и наименьший во всем деформированном желобе – различаются по энергии на величину

$$\begin{aligned} |\varepsilon_{-}(\rho_{+}) - \varepsilon_{-}(\rho_{-})| &= 2K_E\rho_0 \Delta\rho_0 = \\ &= 2|V_E| \Delta\rho_0 = \frac{2|V_E|}{K_E} p = 2p\rho_0. \end{aligned} \quad (6.60)$$

Таким образом, как в случае слабого электронного возмущения ($|b| \ll E_{JT}$), так и в случае слабого механического возмущения ($|p| \ll |V_E|$), вибронная (ян-теллеровская)

E – e -система будет стабилизироваться при низких температурах ($kT \ll |b|$, или $kT \ll |V_E| p/K_E$) в единственном минимуме адиабатического потенциала при $\rho = \rho_0$ (или $\rho = \rho_0 + \Delta\rho_0 \approx \rho_0$) и $\varphi = \varphi_0, (\varphi_0 \pm \pi)$. Малые механические и электронные возмущения могут приводить к аномально сильным деформациям октаэдра ML_6 .

6.3.2. Линейная вибронная $E - (b_1 + b_2)$ -задача в квадратных комплексах

Квадратные комплексы типа ML_4 (рис. 6.6) имеют симметрию точечной группы D_{4h} , которой соответствует десять неприводимых представлений a_1, a_2, b_1, b_2, e (соответственно четные и нечетные). Симметризованные смеще-

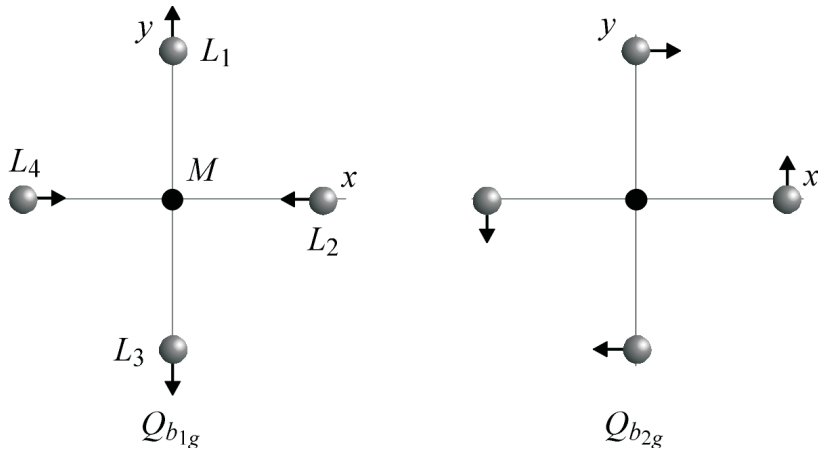


Рис. 6.6. Схема симметризованных смещений в квадратном комплексе ML_4

ния атомов L квадратного комплекса ML_4 представлены в табл. 6.2.

Таблица 6.2. Симметризованные смещения лигандов квадратного комплекса ML_4

$Q_{\gamma\nu}$	Симметризованные комбинации декартовых смещений атомов $1 \div 4$	Трансформационные свойства
$Q_{a_{1g}}$	$\frac{1}{2}(y_1 + x_2 - y_3 - x_4)$	d_{z^2}
$Q_{a_{2g}}$	$\frac{1}{2}(x_1 - y_2 - x_3 + y_4)$	s_z, L_z
Q_{e_u}	$\frac{1}{2}(-x_1 + x_2 - x_3 + x_4)$ $\frac{1}{2}(-y_1 + y_2 - y_3 + y_4)$	x, p_x y, p_y
$Q_{b_{1g}}$	$\frac{1}{2}(y_1 - x_2 - y_3 + x_4)$	$d_{x^2-y^2}$
$Q_{b_{2g}}$	$\frac{1}{2}(x_1 + y_2 - x_3 - y_4)$	d_{xy}

Рассмотрим вибронные эффекты для комплексов ML_4 с двукратно вырожденным электронным состоянием типа E (E_u или E_g). Учитывая, что для симметричного квадрата

$$[D^{(E)}]^2 = A_1 + B_1 + B_2, \quad (6.61)$$

мы видим, что активными в вибронном взаимодействии могут быть только $Q_{b_{1g}}$ - и $Q_{b_{2g}}$ -моды смещений (см. рис. 6.6).

Обозначая электронные E -функции, преобразующиеся как p_x (d_{xz}) и p_y (d_{yz}) соответственно φ_1 и φ_2 , и учитывая, что для электронных операторов $\hat{V}_{b_{1g}}$ и $\hat{V}_{b_{2g}}$, преобразующихся как $Q_{b_{1g}} \equiv Q_1$ и $Q_{b_{2g}} \equiv Q_2$, справедливы следующие соотношения:

$$\left. \begin{aligned} \langle \varphi_1 | \hat{V}_{b_{1g}} | \varphi_1 \rangle &= -\langle \varphi_2 | \hat{V}_{b_{1g}} | \varphi_2 \rangle = V_1 \\ \langle \varphi_1 | \hat{V}_{b_{1g}} | \varphi_2 \rangle &= \langle \varphi_2 | \hat{V}_{b_{1g}} | \varphi_1 \rangle = 0 \end{aligned} \right\} \quad \hat{V}_{b_{1g}} = V_1 \hat{\sigma}_z, \quad (6.62)$$

$$\left. \begin{aligned} \langle \varphi_1 | \hat{V}_{b_{2g}} | \varphi_1 \rangle &= \langle \varphi_2 | \hat{V}_{b_{2g}} | \varphi_2 \rangle = 0 \\ \langle \varphi_1 | \hat{V}_{b_{2g}} | \varphi_2 \rangle &= \langle \varphi_2 | \hat{V}_{b_{2g}} | \varphi_1 \rangle = V_2 \end{aligned} \right\} \quad \hat{V}_{b_{2g}} = V_2 \hat{\sigma}_x, \quad (6.63)$$

представим гамильтониан линейного вибронного взаимодействия для $E - (b_1 + b_2)$ -задачи в виде

$$\hat{H}_1 = V_1 Q_1 \hat{\sigma}_z + V_2 Q_2 \hat{\sigma}_x \quad (6.64)$$

с двумя константами линейной вибронной связи V_1 и V_2 .

Вводя обозначения

$$\begin{aligned} V_1 Q_1 &= \rho V_E \cos \varphi, \quad V_2 Q_2 = \rho V_E \sin \varphi, \\ \rho V_E &= \sqrt{(V_1 Q_1)^2 + (V_2 Q_2)^2}, \quad (\rho > 0, V_E > 0), \end{aligned} \quad (6.65)$$

представим \hat{H}_1 в виде, полностью аналогичном вибронному гамильтониану для линейной $E - e$ -задачи. Собственные функции и собственные значения \hat{H}_1 имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_+ &= \cos \frac{\varphi}{2} \varphi_1 + \sin \frac{\varphi}{2} \varphi_2, \quad \Delta \varepsilon_+ = +\rho V_E, \\ \psi_- &= -\sin \frac{\varphi}{2} \varphi_1 + \cos \frac{\varphi}{2} \varphi_2, \quad \Delta \varepsilon_- = -\rho V_E. \end{aligned} \quad (6.66)$$

Адиабатический потенциал имеет две ветви (рис. 6.7):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\pm} &= \frac{1}{2} (K_1 Q_1^2 + K_2 Q_2^2) \pm \rho V_E = \\ &= \frac{1}{2} (K_1 Q_1^2 + K_2 Q_2^2) \pm \sqrt{(V_1 Q_1)^2 + (V_2 Q_2)^2}. \end{aligned} \quad (6.67)$$

Экстремальные точки поверхности $\varepsilon_-(Q_1, Q_2)$ располо-

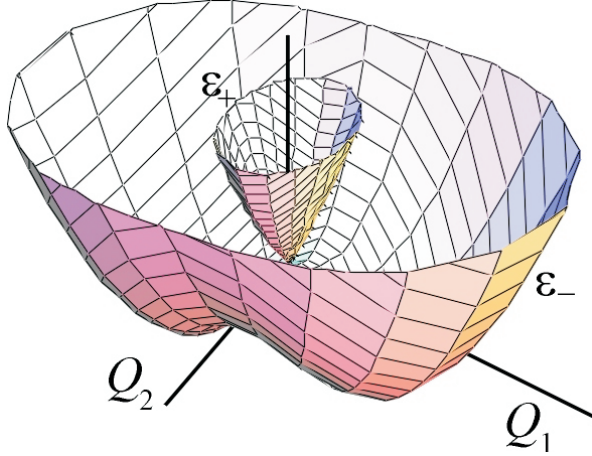


Рис. 6.7. Адиабатический потенциал $E - (b_1 + b_2)$ -задачи

жены симметрично относительно нулевой точки:

$$\begin{aligned}
 Q_1^{(0)} = \pm \frac{V_1}{K_1}, \quad Q_2^{(0)} = 0, \quad \varepsilon_-(Q^{(0)}) = -E_{JT}^{(1)} = -\frac{V_1^2}{2K_1}, \\
 Q_1^{(0)} = 0, \quad Q_2^{(0)} = \pm \frac{V_2}{K_2}, \quad \varepsilon_-(Q^{(0)}) = -E_{JT}^{(2)} = -\frac{V_2^2}{2K_2},
 \end{aligned}
 \tag{6.68}$$

причем если $E_{JT}^{(1)} > E_{JT}^{(2)}$, то экстремумы вдоль оси Q_1 являются абсолютными минимумами, а экстремумы вдоль оси Q_2 – седловыми точками, если же $E_{JT}^{(1)} < E_{JT}^{(2)}$, то наоборот, первые экстремумы – седловые точки, а вторые – минимумы.

На рис. 6.7 изображен адиабатический потенциал $E - (b_1 + b_2)$ -задачи при $E_{JT}^{(1)} > E_{JT}^{(2)}$; а на рис. 6.8 – сечение вдоль координаты Q_1 . Электронные волновые функции в экстремальных точках имеют вид:

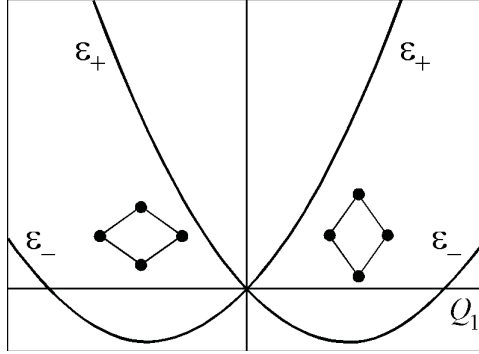


Рис. 6.8. Сечение адиабатического потенциала $E - (b_1 + b_2)$ -задачи вдоль координаты Q_1

$$\begin{aligned}
 Q_1^{(0)} \neq 0, Q_2^{(0)} = 0 : \psi_-(r, Q^{(0)}) &= \begin{cases} \varphi_2, & V_1 Q_1^{(0)} > 0, \\ -\varphi_1, & V_1 Q_1^{(0)} < 0, \end{cases} \\
 Q_1^{(0)} = 0, Q_2^{(0)} \neq 0 : \psi_-(r, Q^{(0)}) &= \\
 = \begin{cases} -\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2), & V_2 Q_2^{(0)} > 0, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2), & V_2 Q_2^{(0)} < 0. \end{cases} \quad (6.69)
 \end{aligned}$$

Оператор квадратичного вибронного взаимодействия в квадратном комплексе с электронным E -уровнем может содержать только слагаемые типа $Q_{a_{1g}} Q_{b_{1g}}$ и $Q_{a_{1g}} Q_{b_{2g}}$. Их учет при определенных условиях может приводить к появлению четырех минимумов адиабатического потенциала $\varepsilon_-(Q_1, Q_2)$.

6.4. Поляроны

Взаимодействие электронов с решеткой обычно рассматривают либо в локальной модели, когда учитывается

движение атомов небольшого кластера, в пределах которого локализовано электронное состояние, либо в делокализованной модели, когда электронная волновая функция перекрывает несколько ячеек.

Понятие о поляроне было впервые введено Ландау для описания электрона, движущегося в поляризуемой решетке и образующего квазичастицу: электрон плюс поле деформации. При слабой электрон-фононной связи решетка слабо деформируется в большой области вокруг электрона, образующего большой полярон, эффективная масса которого лишь немного превышает затравочную массу электрона. При сильной электрон-фононной связи решетка сильно деформируется в небольшой области вокруг электрона, образующего малый полярон, с экспоненциально большой эффективной массой.

В более общем смысле под поляроном сейчас понимают квантовую частицу, взаимодействующую с бозонными модами. Бозонные моды «одевают» частицу, приводя к перенормировке ее энергии и эффективной массы. В роли таких мод могут выступать спиновые и орбитальные возбуждения.

Обычные (электрон-фононные) поляроны описывают в рамках нескольких популярных моделей.

6.4.1. Модель Фрелиха

Гамильтониан Фрелиха

$$H_{el-ph} = \sum_{\mathbf{p}} \epsilon_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}}^{\dagger} c_{\mathbf{p}} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}} M_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{p}} (b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}}) \quad (6.70)$$

является наиболее популярным при описании электронно-колебательного взаимодействия. Классическим примером

поляронного эффекта является взаимодействие электронов проводимости с длинноволновыми продольными оптическими колебаниями в ионных кристаллах. В этом случае свободный электрон за счет своего электрического поля поляризует ионный остов, возникает потенциальная яма для этого электрона, и при ее значительной величине возникает автолокализация электрона. Таким образом, электрон сам формирует потенциальную яму и за счет электростатического взаимодействия ее удерживает. Это состояние называют полароном сильной связи, или *полароном Фрелиха*, для которого характерен большой радиус и автолокализация.

6.4.2. Модель Холстейна

Гамильтониан модели Холстейна⁹

$$\hat{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} (\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + h.c.) + \omega_0 \sum_i \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + g \sum_i n_i (\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i) \quad (6.71)$$

описывает движение электрона, локально взаимодействующего с бездисперсионной фононной модой. В \mathbf{k} -представлении

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + \omega_0 \sum_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + \frac{g}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} (\hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}}), \quad (6.72)$$

где

$$\epsilon(\mathbf{k}) = 2t \sum_{\delta=1}^z \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\delta. \quad (6.73)$$

Модель обычно характеризуется двумя безразмерными параметрами: константой связи $\alpha = \frac{g}{zt\omega_0}$ и параметром адиабатичности $\frac{\omega_0}{zt}$.

⁹*Holstein T.* Studies of polaron motion. Pt. 1: The molecular-crystal model // Ann. Phys. (NY). 1959. Vol. 8. P. 325.

6.4.3. Модель Хаббарда – Холстейна

В модели Хаббарда – Холстейна к гамильтониану модели Холстейна добавляется электростатическое взаимодействие

$$\hat{H}_{ee} = U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \sum_{i < j} V_{i,j} \hat{n}_i \hat{n}_j. \quad (6.74)$$

6.4.4. Модель Райса – Снеддона

Модель Райса – Снеддона, первоначально рассчитанная на описание систем типа ВаBiO₃, представляет собой вариант модели Хаббарда – Холстейна. Однозонный гамильтониан Хаббарда дополняется в ней фононным гамильтонианом и гамильтонианом электрон-фононного взаимодействия

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{ph} + \hat{H}_{el-ph}, \quad (6.75)$$

$$\hat{H}_{el} = \epsilon \sum_i \hat{n}_i + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (6.76)$$

$$\hat{H}_{ph} = \frac{M_O}{2} \sum_{i\alpha} (\dot{u}_{i\alpha}^2 + \omega^2 u_{i\alpha}^2), \quad (6.77)$$

где M_O – масса иона кислорода, $u_{i\alpha}$ – смещения иона кислорода i -ячейки в α -направлении,

$$\hat{H}_{el-ph} = -g \sum_i n_i Q_i, \quad (6.78)$$

где Q – полносимметричная A_{1g} -мода смещения ионов кислорода, $g \approx 1-3 \text{ eV}/\text{\AA}$ – константа электрон-фононного взаимодействия.

С помощью преобразования Ланга – Фирсова гамильтониан Райса – Снеддона может быть преобразован в гамильтониан расширенной модели Хаббарда с перенормировкой параметров ϵ, t, U и появлением эффективного отталкивания электронов на различных узлах. При этом перенормировка корреляционной энергии U может сопровождаться сменой знака, а электронно-колебательная (вибронная) редукция интеграла переноса t приводит к эффективной локализации носителей.

Глава 7

Сверхтонкие взаимодействия в атомах

Наряду с зарядом и массой важной характеристикой атомного ядра является момент количества движения \mathbf{I} , или спин ядра (табл. 7.1). В квантовой теории состояния ядра принято характеризовать квантовым числом момента I , принимающим одно из значений $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$ и проекцией момента M на выделенное направление, принимающей $2I + 1$ значений: $-I \leq M \leq I$.

Ядра в состоянии с $I = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ обладают магнитным моментом (см. табл. 7.1)

$$\boldsymbol{\mu}_n = \gamma_n \mathbf{I},$$

где γ_n – ядерное гиромагнитное отношение, которое обычно представляют в виде

$$\gamma_n = g_n \beta_n,$$

где $\beta_n = \frac{|e|\hbar}{2m_p c} = 5.0504 \cdot 10^{-24}$ эрг/гаусс – ядерный магнетон Бора ($\beta_n = \frac{m_e}{m_p} \beta_e \approx 5.45 \cdot 10^{-4} \beta_e$), а g_n – так называемый ядерный g -фактор. Ядра в состоянии с $I = 1, \frac{3}{2}, \dots$ характеризуются наличием анизотропии распределения зарядовой плотности и, вообще говоря, обладают электрическими мультипольными моментами. Квадрупольный момент ядра является тензором второго ранга

$$Q_{\alpha\beta} = \int \rho(\mathbf{r})(3x_\alpha x_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}) d\mathbf{r}$$

Таблица 7.1. Свойства некоторых ядер

Ядро	Спин	μ_n, β_n	Q, барн	Отн.распр.	E*, КэВ
^1H	1/2	2.79284734	0	99.98	
^2D	1	0.857438228(9)	0.00274	0.02	
^6Li	1	0.822	– 0.0008	7.5	
^7Li	3/2	3.256427	– 0.045	92.5	
^{11}B	3/2	2.68858	0.36	80.39	
^{13}C	1/2	0.7024118	0	1.11	
^{17}O	5/2	– 1.89295	– 0.0265	0.037	
^{19}F	1/2	2.628868	0	100	
^{23}Na	3/2	2.217522	0.109	100	
^{27}Al	5/2	3.64145	0.150	100	
^{29}Si	1/2	– 0.55529	0	4.67	
^{31}P	1/2	1.13160	0	100	
^{35}Cl	3/2	0.8218743	± 0.08	75.53	
^{37}Cl	3/2	0.6841236	– 0.068	24.47	
^{53}Cr	3/2	– 0.47454	– 0.03(?)	9.55	
^{57}Fe	1/2	+ 0.09044	0	2.19	
$^{57}\text{Fe}^*$	3/2	– 0.1549	0.209(?)	2.19	14.4
^{63}Cu	3/2	2.227206	± 0.2	69.1	
^{65}Cu	3/2	2.3816	– 0.195	30.9	
^{117}Sn	1/2	– 1.00104	0	7.57	
^{119}Sn	1/2	– 1.04728	0	8.58	
$^{119}\text{Sn}^*$	3/2	0.682	– 0.065(?)	8.58	23.8
^{207}Pb	1/2	0.592583	0	22.6	

($\rho(\mathbf{r})$ – зарядовая плотность) и определяется константой

$$Q = \langle II | Q_{zz} | II \rangle ,$$

т. е. средним значением Q_{zz} в состоянии ядра с максимальной проекцией спина. Величина Q измеряется в единицах $e \cdot 10^{-24} \text{cm}^2$ (барнах) и носит название квадрупольного момента ядра (см. табл. 7.1). Дипольные моменты ядер, а также мультипольные моменты более высокого порядка (3, 4, ...) пока не обнаружены.

Под сверхтонкими взаимодействиями (СТВ, NFI –

Hyperfine Interaction) понимают обычно взаимодействие магнитного момента и электрического квадрупольного момента ядра с магнитными и электрическими полями, создаваемыми окружающими ядро электронами и ядрами. В соответствии с этим можно говорить о магнитных и электрических СТВ.

7.1. Магнитные СТВ

Векторный потенциал магнитного поля, создаваемого точечным магнитным диполем $\boldsymbol{\mu}_n$ в точке \mathbf{r} , имеет вид

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{[\boldsymbol{\mu}_n \times \mathbf{r}]}{r^3} = -[\boldsymbol{\mu}_n \times \nabla] \frac{1}{r}, \quad \left(\nabla \frac{1}{r} = -\frac{\mathbf{r}}{r^3} \right). \quad (7.1)$$

Магнитное поле диполя определится как

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = \text{rot} \mathbf{A} &= [\nabla \times \mathbf{A}] = -[\nabla \times [\boldsymbol{\mu}_n \times \nabla]] \frac{1}{r} = \\ &= -[\boldsymbol{\mu}_n \Delta - (\boldsymbol{\mu}_n \cdot \nabla) \nabla] \frac{1}{r}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Учтем, что

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \frac{1}{r} &= \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{1}{3} \Delta \delta_{ij} \right) + \frac{1}{3} \Delta \delta_{ij} \right] \frac{1}{r} = \\ &= \frac{3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}}{r^5} + \frac{1}{3} \left(\Delta \frac{1}{r} \right) \delta_{ij} \end{aligned} \quad (7.3)$$

и

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\mathbf{r}),$$

где $\delta(\mathbf{r})$ – δ -функция Дирака. Тогда

$$\mathbf{H} = \frac{8\pi}{3} \boldsymbol{\mu}_n \delta(\mathbf{r}) + \frac{3\mathbf{r}(\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{r}) - \boldsymbol{\mu}_n r^2}{r^5} \quad (7.4)$$

есть сумма так называемого контактного и дипольного вкладов.

Гамильтониан электрона в магнитном поле имеет обычный вид (в линейном по \mathbf{A} приближении)

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \frac{|e|\hbar}{mc}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \gamma_s(\mathbf{s} \cdot \mathbf{H}), \quad (7.5)$$

где γ_s – спиновое гиромагнитное отношение

$$\gamma_s = g_s \beta_e, \quad g_s = 2.002322,$$

$\beta_e = \mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc} = 0.9273 \cdot 10^{-20}$ эрг/гаусс – электронный магнетон Бора.

Подставляя в (7.5) выражения (7.1) и (7.4), получим гамильтониан магнитных СТВ в виде суммы трех вкладов, так называемого *контактного взаимодействия Ферми*

$$\mathcal{H}_{HFI}^{cont} = \frac{8\pi}{3} \gamma_n \gamma_s (\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}) \delta(\mathbf{r}), \quad (7.6)$$

спинового дипольного СТВ

$$\mathcal{H}_{HFI}^{sp-dip} = \gamma_n \gamma_s \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) - (\mathbf{I} \cdot \mathbf{s})r^2}{r^5} \quad (7.7)$$

и орбитального дипольного СТВ

$$\mathcal{H}_{HFI}^{orb-dip} = \gamma_n \gamma_s \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{l}}{r^3} = \gamma_n \gamma_s \frac{(\mathbf{I} \cdot \mathbf{l})r^2 - 3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{l} \cdot \mathbf{r})}{r^5}, \quad (7.8)$$

где мы учли, что $\mathbf{l} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$ и $\mathbf{l} \cdot \mathbf{r} = 0$.

Контактное взаимодействие Ферми является изотропным и приводит к наблюдаемым эффектам только в случае возможности непосредственного контакта электрона с ядром, т. е. для s -электронов. Дипольные СТВ (7.7) и (7.8) являются анизотропными, что подчеркивается наличием в соответствующих выражениях бесшпурового тензора $(3x_i x_j - r^2 \delta_{ij})$.

7.1.1. Магнитное СТВ для nl -электронов в свободном атоме

Рассмотрим магнитное СТВ для nl -электрона в свободном атоме. Орбитальная волновая функция nl -электрона имеет вид

$$\Phi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi),$$

где $R_{nl}(r)$ – радиальная, а $Y_{lm}(\theta, \phi)$ (сферическая гармоника) – угловая часть. Учитывая, что

$$\langle nlm | \delta(\mathbf{r}) | nlm' \rangle = \int \Phi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}) \Phi_{nlm'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = |\Phi_{ns}(0)|^2 \delta_{lm}, \quad (7.9)$$

где $|\Phi_{ns}(0)|^2$ – плотность вероятности обнаружения ns -электрона на ядре (т. е. при $r = 0$), перепишем \mathcal{H}_{HFI}^{cont} в виде эффективного спинового оператора (спин-гамильтониана) контактного СТВ для ns -состояний

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{HFI}^{cont} &= A_{HFI}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}), \\ A_{HFI} &= \frac{8\pi}{3} \gamma_n \gamma_s |\Phi_{ns}(0)|^2. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Для атома водорода

$$|\Phi_{ns}(0)|^2 = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{na_0} \right)^3; \quad |\Phi_{1s}(0)|^2 = 2.14813 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}, \quad (7.11)$$

где a_0 – боровский радиус.

Воспользовавшись тем, что в пространстве nlm -функций матрица оператора $(3x_i x_j - r^2 \delta_{ij})/r^5$ может быть заменена на матрицу эквивалентного оператора

$$\begin{aligned} &\left\langle nlm \left| \frac{(3x_i x_j - r^2 \delta_{ij})}{r^5} \right| nlm' \right\rangle = \\ &= \alpha_l \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} \left\langle lm \left| 3\widetilde{l_i l_j} - \hat{\mathbf{l}}^2 \delta_{ij} \right| lm' \right\rangle, \end{aligned} \quad (7.12)$$

где α_l – коэффициент пропорциональности,

$$\widetilde{l_i l_j} = \frac{1}{2}(l_i l_j + l_j l_i),$$

$\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{nl} = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) \frac{1}{r^3} r^2 dr$ – радиальное среднее, перепишем $\mathcal{H}_{HFI}^{sp-dip}$ в виде эффективного оператора

$$\mathcal{H}_{HFI}^{sp-dip} = \gamma_n \gamma_s \alpha_l \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} \{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{l})(\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}) - (\mathbf{I} \cdot \mathbf{s})l(l+1)\}. \quad (7.13)$$

Константу пропорциональности α_l находим путем непосредственного расчета левой и правой частей (7.12) при $m = m' = 0$, $i = j = z$

$$\alpha_l = -\frac{2}{(2l+3)(2l-1)}. \quad (7.14)$$

Для атома водорода

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \frac{1}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1)}. \quad (7.15)$$

Таким образом, для ns -электронов \mathcal{H}_{HFI} сводится только к контактному взаимодействию Ферми, для np -, nd -, nf -, ... электронов – только к дипольным вкладам вида (7.7) и (7.8).

7.1.2. Сверхтонкая структура спектра атома водорода

Рассмотрим СТВ в основном электронном $1s$ -состоянии атома водорода. В этом случае

$$\mathcal{H}_{HFI} = A_{HFI}(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}), \quad (7.16)$$

где $I = s = 1/2$, а

$$A_{HFI} = \frac{8\pi}{3} \gamma_n \gamma_s |\Phi_{1s}(0)|^2 = \frac{8\gamma_n \gamma_s}{3a_0^3} = 5.87409 \cdot 10^{-6} \text{ эВ} \quad (7.17)$$

при $\gamma_n = 5.585486 \beta_n$.

Для анализа СТВ удобно перейти к схеме сложения электронного и ядерного спинов в полный момент атома

$$\mathbf{J} = \mathbf{I} + \mathbf{s} ; \quad J = 0; 1.$$

При этом

$$2(\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) = \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{I}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2 \quad (7.18)$$

и

$$\mathcal{H}_{HFI} = \frac{1}{2} A_{HFI} \left[\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{I}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2 \right]. \quad (7.19)$$

На базисе $IsJM$ -функций схемы сложения моментов \mathcal{H}_{HFI} описывается диагональной матрицей с собственными числами

$$\begin{aligned} E_{HFI} &= \frac{A_{HFI}}{2} [J(J+1) - I(I+1) - s(s+1)] = \\ &= \frac{A_{HFI}}{2} \left[J(J+1) - \frac{3}{2} \right], \end{aligned} \quad (7.20)$$

которые и дают поправки к энергии атома за счет СТВ. При $J = 0$ $\Delta E_{HFI}(0) = -\frac{3}{4} A_{HFI}$ (синглет), а при $J = 1$ $\Delta E_{HFI}(1) = \frac{1}{4} A_{HFI}$ (триплет). Частота электромагнитного перехода $0 \leftrightarrow 1$ между компонентами сверхтонкой структуры (СТС) атома водорода

$$\nu_{HFS} = \frac{A_{HFI}}{h} = 1420.4058 \text{ МГц.}$$

Соответствующая длина волны

$$\lambda_{HFS} = \frac{hc}{A_{HFI}} = 21.1 \text{ см}$$

хорошо известна в радиоастрономии. Регистрация излучения с этой длиной волны позволяет исследовать распределение водорода во Вселенной.

7.1.3. Система с $I = s = 1/2$ в магнитном поле

Рассмотрим особенности проявления СТВ при наличии внешнего магнитного поля на примере простейшей системы типа атома водорода в основном $1s$ -состоянии. Спин-гамильтониан такой системы будет иметь вид

$$\hat{\mathcal{H}} = A(\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}) + \gamma_s(\mathbf{s} \cdot \mathbf{H}) + \gamma_n(\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}) \quad (7.21)$$

($I = s = 1/2$). Пусть $Oz \parallel \mathbf{H}$, тогда в ISM -представлении матрица оператора $\hat{\mathcal{H}}$ имеет вид

$$\begin{pmatrix} -\frac{3}{4}A & \frac{1}{2}\gamma_+H & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}\gamma_+H & \frac{1}{4}A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{4}A - \frac{1}{2}\gamma_-H & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4}A + \frac{1}{2}\gamma_-H \end{pmatrix}$$

($\gamma_{\pm} = \gamma_n \pm \gamma_s$) с собственными значениями энергии

$$E_{1,2} = -\frac{1}{4}A \pm \frac{1}{2}A \left[1 + \left\{ \frac{(\gamma_n + \gamma_s)H}{A} \right\}^2 \right]^{1/2},$$

$$E_{3,4} = \frac{1}{4}A \pm \frac{1}{2}(\gamma_n - \gamma_s)H.$$

В приближении сильного магнитного поля ($|\gamma_n + \gamma_s|H \gg A$) E_{1-4} можно представить как

$$E = Am_I m_s - \gamma_n H m_I + \gamma_s H m_s. \quad (7.22)$$

Уровни 3, 4 соответствуют состояниям с $J = 1$, $M = \pm 1$, а уровни 1, 2 – состояниям $|10\rangle$ и $|00\rangle$, смешиваемым зеемановским взаимодействием.

Экспериментально можно наблюдать два типа переходов: а) $\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$ и б) $\Delta m_s = 0$, $\Delta m_I = \pm 1$. Переходы $\Delta m_s = \pm 1$ с частотами $\nu = (\gamma_s H \pm A/2)/h$ наблюдаются в ЭПР ($\nu_{ESR} = \gamma_s H/h$ – частота обычного ЭПР в нашем случае), образуя СТС спектра ЭПР. Переходы $\Delta m_s = 0$, $\Delta m_I = \pm 1$ обнаруживаются с помощью методики двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР, ENDOR – *electron-nuclear double resonance*), для них $\nu = (\gamma_n H \pm A/2)/h$ в приближении сильного поля. Таким образом, исследование резонансных спектров в данной системе позволяет найти величины γ_s , γ_n , A .

7.1.4. Локальные поля на ядрах

Гамильтониан СТВ (7.6)–(7.8) можно рассматривать и как оператор взаимодействия магнитного момента ядра с некоторым магнитным полем

$$\mathcal{H} = -\frac{8\pi}{3}\gamma_s\delta(\mathbf{r})\mathbf{s} - \gamma_s\frac{3\mathbf{r}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) - \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}^2}{r^5} - \gamma_s\frac{\mathbf{l}}{r^3}. \quad (7.23)$$

Это выражение надо рассматривать как оператор, соответствующий магнитному полю, действующему на ядро. Наблюдаемое значение магнитного поля, получаемое после квантовомеханического усреднения в (1.25):

$$\mathcal{H}_{loc} = \langle \mathcal{H} \rangle, \quad (7.24)$$

носит название локального поля (или сверхтонкого поля).

Для ns -электронов вклад в локальное поле появляется только при наличии спиновой поляризации, т. е. при условии $\langle \mathbf{s} \rangle_{ns} \neq 0$. Спиновая поляризация ns -оболочки может быть создана внешним магнитным полем и/или внутренним молекулярным полем в магнетиках. Для заполненных ns -оболочек в атомах спиновая поляризация может быть

связана с их взаимодействием с незаполненными спин-поляризованными $3d$ -, $4d$ -, $4f$ -, ..., ψ_{ns}^\uparrow и ψ_{ns}^\downarrow , а значит и спиновой плотности на ядре:

$$\rho_{spin}(0) = |\psi_{ns}^\uparrow(0)|^2 - |\psi_{ns}^\downarrow(0)|^2. \quad (7.25)$$

Для атома водорода, находящегося в магнитном поле, вклад $1s$ -электрона в локальное поле на ядре будет иметь вид ($\mathbf{H}_{ext} \parallel Oz$)

$$\mathcal{H}_{loc} = -\frac{8\pi}{3}\gamma_s|\Phi_{1s}(0)|^2\langle\mathbf{s}\rangle = -\frac{1}{\gamma_n}A_{HFI}\langle\mathbf{s}\rangle, \quad (7.26)$$

$$\mathcal{H}_{loc}(1s) = 253.4 \text{ Ое}.$$

Для np -, nd -, nf -, ... электронов вклад в \mathcal{H} будут давать только дипольные СТВ. Необходимым условием отлечения от нуля \mathcal{H}_{loc} будет $\langle\mathbf{l}\rangle \neq 0$ или $\langle 3\widetilde{l_i l_j} - \hat{\mathbf{l}}^2 \delta_{ij} \rangle \neq 0$ (наличие квадрупольной орбитальной поляризации). Так, для nlm -состояния с $m = 0$ вклад в \mathcal{H}_{loc} определяется только спиновым дипольным СТВ и при $\mathbf{H}_{ext} \parallel O_z$

$$\mathcal{H}_{loc} = -\gamma_s \frac{l(l+1)}{(2l+3)(2l-1)} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl}, \quad (\mathcal{H}_{loc} \parallel O_z). \quad (7.27)$$

Для атома водорода при этом

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{loc} &= \frac{2\gamma_s}{(2l+3)(2l+2)(2l-1)(na_0)^3} = \\ &= \begin{cases} 1.57 \text{ кэ} (2p - \text{электрон}) \\ 0.074 \text{ кэ} (3d - \text{электрон}) \end{cases}. \end{aligned}$$

Обратим внимание, что в водородоподобном атоме

$$|\Phi_{ns}(0)|^2 \propto Z^3, \quad \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} \propto Z^3, \quad (7.28)$$

поэтому в многоэлектронном атоме следует ожидать больших значений локальных полей на ядрах, индуцируемых электронами внутренних оболочек, даже при малой спиновой поляризации. Так, локальные поля на ядрах $3d$ - и $4f$ -атомов достигают огромных величин порядка $10^5 \div 10^7$ Ое.

7.1.5. Химическое экранирование. Химический сдвиг

Локальное магнитное поле, действующее на ядро даже в отсутствие «сверхтонкой» составляющей (например, в диамагнетиках), отличается от внешнего магнитного поля. Причиной этого может служить отличие внутреннего поля в образце от внешнего, связанное с наличием размагничивающих полей и зависящее от формы образца. Так, например, для цилиндрического образца с длиной, много большей радиуса, внутреннее поле H_{int} , действующее на атом, связано с внешним полем H_{ext} магнита соотношением

$$H_{int} = H_{ext} \left(1 - \frac{2\pi}{3} \chi \right),$$

где χ – магнитная восприимчивость.

Однако нас будет интересовать прежде всего эффект так называемого химического экранирования, обусловленный поляризацией электронных оболочек атомов магнитным полем и прецессией электронов в магнитном поле, приводящих к появлению дополнительного (вторичного) поля на ядре. В общем случае это поле не обязательно должно быть коллинеарным с H_{ext} , так что локальное поле принято записывать в виде

$$\mathbf{H}_{loc} = (1 - \hat{\sigma})\mathbf{H}_{ext}, \quad (7.29)$$

где $\hat{\sigma}$ – тензор химического сдвига.

Для расчета химического сдвига используем простую модель, в которой влияние внешнего магнитного поля на замкнутую электронную оболочку сводится к двум эффектам:

а) изменению волновых функций

$$\psi_0 \rightarrow \psi_0 - \gamma_l \sum_n \frac{\langle n | \mathbf{L} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \mathbf{H}_{ext} \cdot \psi_n \quad (7.30)$$

(ψ_n – волновые функции возбужденных состояний);

б) индуцированию дополнительного электронного тока и соответствующего магнитного поля на ядре.

Действительное поле на ядре, создаваемое орбитальным движением электрона

$$\mathbf{H}_{orb} = -\frac{|e|}{mc} \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{p}}{r^3}, \quad (7.31)$$

в присутствии внешнего однородного поля \mathbf{H} модифицируется:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}'_{orb} &= -\frac{|e|}{mc} \frac{[\mathbf{r} \times (\mathbf{p} + \frac{|e|}{c} \mathbf{A})]}{r^3} = \mathbf{H}_{orb} - \frac{e^2}{2mc^2} \frac{[\mathbf{r} \times [\mathbf{H} \times \mathbf{r}]]}{r^3} = \\ &= \mathbf{H}_{orb} - \frac{e^2}{2mc^2} \frac{\mathbf{H}r^2 - \mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{H})}{r^3}, \quad (\mathbf{A} = \frac{1}{2}[\mathbf{H} \times \mathbf{r}]). \end{aligned} \quad (7.32)$$

Взяв квантовомеханическое среднее от \mathbf{H}'_{orb} на состояниях (1.32) и ограничиваясь линейными по \mathbf{H} слагаемыми, получим

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{H}'_{orb} \rangle &= -\frac{e^2}{2mc^2} \left\langle 0 \left| \frac{r^2 \mathbf{H} - \mathbf{r}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r})}{r^3} \right| 0 \right\rangle + \\ &+ \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \sum_n \left\{ \langle 0 | \mathbf{L} \cdot \mathbf{H} | n \rangle \cdot \left\langle n \left| \frac{2\mathbf{L}}{r^3} \right| 0 \right\rangle + \right. \end{aligned}$$

$$+ \left\langle 0 \left| \frac{2\mathbf{L}}{r^3} \right| n \right\rangle \cdot \langle n | \mathbf{L} \cdot \mathbf{H} | 0 \rangle (E_n - E_0)^{-1} = -\hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{H}, \quad (7.33)$$

причем первое слагаемое здесь называют *диамагнитным*, а второе – *парамагнитным* вкладом. Отметим, что парамагнитный вклад не связан со спином электрона.

Химический сдвиг σ обычно измеряется в единицах 10^{-6} (миллионных долях – м. д.). Так, для атома гелия вычисленная константа σ равна: $\sigma = 60$ м. д., для атома неона $\sigma = 547$ м. д.

Химический сдвиг является характеристикой атома, чрезвычайно чувствительной к окружению атома в молекулах, кристаллах. Измерение σ может дать важную информацию о характере химической связи и электронных состояний.

7.2. Ядерные квадрупольные взаимодействия

Квадрупольный момент ядра

$$Q_{\alpha\beta} = \int \rho(\mathbf{r}) (3x_\alpha x_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}) d\mathbf{r} \quad (7.34)$$

есть симметричный бесшпуровый тензор 2-го ранга. На базисе $|IM\rangle$ -состояний ядра матрица оператора $Q_{\alpha\beta}$ может быть заменена матрицей эквивалентного оператора (см. теорему Вигнера – Эккарта)

$$\langle IM | Q_{\alpha\beta} | IM' \rangle = \alpha_I \langle IM | \widetilde{3\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta - \hat{\mathbf{I}}^2 \delta_{\alpha\beta}} | IM' \rangle, \quad (7.35)$$

где

$$\widetilde{\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta} = \frac{1}{2} \left(\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta \hat{I}_\alpha \right).$$

Отметим, что в случае $I = 1/2$ матрица оператора $Q_{\alpha\beta}$ вырождается в нулевую, так как для спиновых матриц Паули $\widehat{I}_\alpha \widehat{I}_\beta = \frac{1}{4} \delta_{\alpha\beta}$. Другими словами, квадрупольный момент отличен от нуля только для ядер с $I \geq 1$. Величину

$$Q = \langle II | Q_{zz} | II \rangle = I(2I - 1) \alpha_I \quad (7.36)$$

называют квадрупольным моментом ядра и измеряют в барнах ($1 \text{ барн} = |e| \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$). Таким образом, квадрупольный момент ядра можно представить в виде эквивалентного оператора

$$\hat{Q}_{\alpha\beta} = \frac{Q}{I(2I - 1)} \left[3\widehat{I}_\alpha \widehat{I}_\beta - \hat{\mathbf{I}}^2 \delta_{\alpha\beta} \right]. \quad (7.37)$$

Для расчета матричных элементов оператора $\hat{Q}_{\alpha\beta}$ используют известные соотношения из теории момента количества движения:

$$\begin{aligned} \langle IM' | \hat{I}_0 | IM \rangle &= M \delta_{M'M}, \\ \langle IM' | \hat{I}_{\pm 1} | IM \rangle &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} [I(I + 1) - M(M \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \delta_{M'M \pm 1}, \end{aligned} \quad (7.38)$$

где $\hat{I}_0 = \hat{I}_z$; $\hat{I}_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{I}_x \pm i\hat{I}_y)$.

Энергию взаимодействия ядра с внешним электрическим полем представим в стандартной форме:

$$W = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (7.39)$$

где $V(\mathbf{r})$ – потенциал электрического поля в области ядра с центром в точке $\mathbf{r} = 0$. Разложим $V(\mathbf{r})$ в ряд по степеням \mathbf{r} :

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots$$

и представим энергию W в виде (мультипольное разложение)

$$W = Z|e|V(0) - (\mathbf{d}_n \cdot \mathbf{E}) + \frac{1}{6}V_{ij}Q_{ij} + \frac{1}{6}\langle r^2 \rangle (\Delta V)_0 + \dots, \quad (7.40)$$

$\mathbf{d}_n = \int \rho(\mathbf{r})\mathbf{r}d\mathbf{r}$ – дипольный момент ядра, $\mathbf{E} = -\left(\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}\right)_0$ есть электрическое поле на ядре, $V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{1}{3}\Delta V \delta_{ij}\right)_0$ есть бесшпуровый тензор градиентов электрического поля (ГЭП) на ядре. Дипольный момент ядра равен нулю, так что первым нетривиальным слагаемым в энергии W оказывается ядерное квадрупольное взаимодействие (ЯКВ):

$$W_Q = \frac{1}{6}V_{ij}Q_{ij}. \quad (7.41)$$

Очень часто вместо (7.40) используется другой вариант мультипольного разложения. Представим энергию взаимодействия ядра с некоторым распределением заряда ρ_{ext} в виде

$$W = \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho_{ext}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (7.42)$$

и воспользуемся известной формулой мультипольного разложения (3.12), полагая $r < r'$, т. е. считая, что внешние заряды находятся вне ядра. Тогда

$$W = \sum_{kq} \eta_q^{k*} Q_q^k, \quad (7.43)$$

где

$$Q_q^k = \int \rho(\mathbf{r}) r^k C_q^k(\theta, \phi) d\mathbf{r}$$

есть q -компонента электрического мультипольного момента ранга k , а

$$\eta_q^k = \int \frac{\rho_{ext}(\mathbf{r}') C_q^k(\theta', \phi')}{(r')^{k+1}} d\mathbf{r}'$$

является тензором обобщенных градиентов электрического поля на ядре. Слагаемое с $k = 2$ в (7.43) соответствует ядерному квадрупольному взаимодействию, причем

$$\eta_0^2 = \frac{1}{2}V_{zz}, \eta_{\pm 1}^2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(V_{zx} \pm iV_{zy}), \eta_{\pm 2}^2 = \frac{1}{2\sqrt{6}}(V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}). \quad (7.44)$$

Матричные элементы неприводимого тензорного оператора Q_q^k удобно рассчитывать с помощью теоремы Вигнера – Экарта:

$$\langle IM | Q_q^2 | IM' \rangle = (-1)^{I-M} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle I || Q || I \rangle, \quad (7.45)$$

где $\langle I || Q || I \rangle$ – приведенный матричный элемент

$$\langle I || Q || I \rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{(2I+3)(2I+2)(2I+1)}{2I(2I-1)} \right]^{1/2} Q. \quad (7.46)$$

Правила треугольника для коэффициента Вигнера указывают на условие существования квадрупольного момента ядра: $I \geq 1$.

Гамильтониан ЯКВ

$$\hat{W}_Q = \frac{1}{6}V_{ij}\hat{Q}_{ij} = \frac{Q}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \left[3\widetilde{\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta} - \hat{\mathbf{I}}^2 \delta_{\alpha\beta} \right] \quad (7.47)$$

в системе координат, оси которой совпадают с главными осями тензора ГЭП, имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{W}_Q &= \frac{Q}{2I(2I-1)} \left[V_{xx}\hat{I}_x^2 + V_{yy}\hat{I}_y^2 + V_{zz}\hat{I}_z^2 \right] = \\ &= \frac{Q V_{zz}}{4I(2I-1)} \left[(3\hat{I}_z^2 - \hat{\mathbf{I}}^2) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right], \end{aligned} \quad (7.48)$$

где фигурирует параметр асимметрии тензора ГЭП

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (7.49)$$

В случае аксиально-симметричного электрического поля $V_{xx} = V_{yy}$, $\eta = 0$.

Градиент электрического поля, создаваемого атомным nl -электроном на ядре, можно найти, воспользовавшись методом эквивалентных операторов. Учитывая одинаковые трансформационные свойства тензора ГЭП V_{ij} и орбитального оператора

$$3\widetilde{\hat{l}_i\hat{l}_j} - \hat{\mathbf{l}}^2\delta_{ij}$$

или в неприводимой тензорной форме тензора η_q^2 и оператора $\hat{O}_2^q(\hat{\mathbf{l}})$, ставим в соответствие тензору ГЭП оператор

$$\hat{V}_{ij} = \alpha_{nl} \left(3\widetilde{\hat{l}_i\hat{l}_j} - \hat{\mathbf{l}}^2\delta_{ij} \right) \quad (7.50)$$

или

$$\hat{\eta}_q^2 = \beta_{nl} \hat{O}_2^q(\hat{\mathbf{l}}), \quad (7.51)$$

где коэффициенты пропорциональности $\alpha_{nl} = 2\beta_{nl}$ включают радиальные средние и находятся путем прямого расчета простейшего матричного элемента типа

$$\begin{aligned} \langle nl0 | \hat{V}_{zz} | nl0 \rangle &= 2 \langle nl0 | \hat{\eta}_0^2 | nl0 \rangle = 2 \langle nl0 | \frac{C_0^2}{r^3} | nl0 \rangle = \\ &= \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} \frac{2l(l+1)}{(2l+3)(2l-1)} = -\alpha_{nl} l(l+1), \end{aligned} \quad (7.52)$$

т. е.

$$\alpha_{nl} = -\frac{2}{(2l+3)(2l-1)} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl}. \quad (7.53)$$

Таким образом, приходим к эффективному гамильтониану ЯКВ вида

$$\hat{W}_Q^{nl} = \frac{\alpha_{nl} Q}{6I(2I-1)} \sum_{ij} \left(3\widetilde{\hat{l}_i \hat{l}_j} - \hat{\mathbf{l}}^2 \delta_{ij} \right) \left(3\widetilde{\hat{I}_i \hat{I}_j} - \hat{\mathbf{I}}^2 \delta_{ij} \right). \quad (7.54)$$

Естественно, что ГЭП на ядре индуцируется только np -, nd -, nf -, ... электронами с отличным от нуля орбитальным моментом. Тензор ГЭП для ядра атома в кристалле представляет сумму двух вкладов: *электронного* и *решеточного*. В самой простой модели, используемой для ионных и слабоковалентных кристаллов, решетку можно считать системой точечных зарядов. Тогда ее вклад в тензор ГЭП на ядре будет иметь простой вид:

$$V_{ij}(lat) = \sum_n Z_n |e| \frac{3X_{ni}X_{nj} - R_n^2 \delta_{ij}}{R_n^5}, \quad (7.55)$$

$Z_n |e|$ – заряд в узле решетки с радиус-вектором \mathbf{R}_n .

Полностью заполненные электронные оболочки атомов также могут вносить вклад в тензор ГЭП за счет их поляризации электрическим полем решетки. Этот эффект учитывают, представляя суммарный вклад решетки и поляризации в виде

$$V_{ij} = (1 - \gamma_\infty) V_{ij}(lat), \quad (7.56)$$

где γ_∞ – фактор экранирования, если $\gamma_\infty < 1$, или антиэкранирования, если $\gamma_\infty > 1$. В последнем случае этот фактор называют еще фактором Штернхаймера. Численный расчет фактора γ_∞ для ряда свободных ионов дает: $\gamma_\infty(\text{Cl}^-) = -56.0$, $\gamma_\infty(\text{F}^-) = -21.9$, $\gamma_\infty(\text{Na}^+) = -4.6$, $\gamma_\infty(\text{Al}^{3+}) = -2.3$, $\gamma_\infty(\text{Fe}^{3+}) = -9.1$. Тензор ГЭП является инвариантом группы локальной точечной симметрии ядра, поэтому он обращается в нуль для высокосимметричного

(кубического, октаэдрического, тетраэдрического) окружения ядра. Связь тензора ГЭП с симметрией окружения ядер позволяет использовать ядерные резонансные методы (ЯКР, ЯМР, ЯГР) для проведения структурных исследований.

Гамильтониан ядерного квадрупольного взаимодействия для ионов S-типа в решетке можно представить в виде

$$\hat{H} = -\frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \sum_n g_n \left(\hat{V}^2(I) \cdot C^2(\Theta_n, \Phi_n) \right),$$

где

$$g_n = -\frac{Z_n}{R_n^3} (1 - \gamma_\infty),$$

для вклада точечных зарядов ионов окружения:

$$g_n = 2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} \frac{n_d}{5} (S_{dp\sigma}^2 + S_{ds}^2 + S_{dp\pi}^2 - \gamma_{dp\sigma}^2 - \gamma_{dp\pi}^2) - \\ - 2 (\gamma_{dp\sigma}^2 + \gamma_{dp\pi}^2);$$

для вклада $3d-2p$ перекрывания и ковалентности:

$$g_n = \frac{4}{5} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3p} (S_{3p\sigma}^2 + S_{3ps}^2 - S_{3p\pi}^2);$$

для вклада перекрывания $3p$ -оболочки $3d$ -иона с окружающими лигандами.

7.3. Сверхтонкие взаимодействия и эффект Мёссбауэра

Эффект Мёссбауэра, или ядерный гамма-резонанс, основанный на явлении испускания или поглощения γ -квантов без отдачи ядрами в твердом теле (Р. Мёссбауэр,

1958), представляет собой один из важнейших методов исследования электронной и спиновой структуры, фазовых переходов в конденсированных средах.

Рассмотрим для примера популярное в мёссбауэровских исследованиях ядро изотопа железа ^{57}Fe . Это ядро имеет возбужденное состояние с энергией $E = 14.4 \text{ КэВ}$ и периодом полураспада (временем жизни) $\tau \sim 10^{-7} \text{ с}$, что соответствует неопределенности энергии $\Delta E \sim h/\tau \sim 4 \cdot 10^{-8} \text{ эВ}$. В основном состоянии ядро имеет спин $I = 1/2$ ($\gamma_n = 0.181$), в возбужденном состоянии спин $I = 3/2$ ($\gamma'_n = -0.102, Q = 0.29 \text{ барн}$). На рис. 7.1 пред-

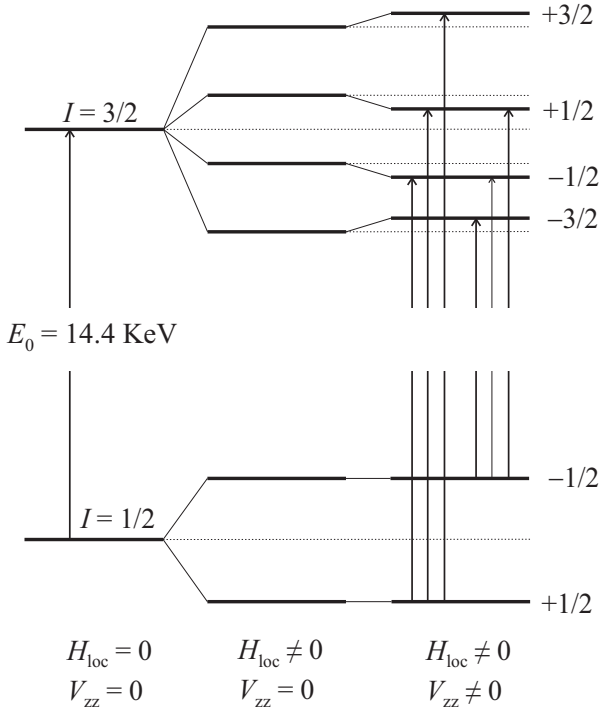


Рис. 7.1. Схема энергетических уровней основного и возбужденного состояний ^{57}Fe при наличии локального поля и ГЭП

ставлена схема энергетических уровней основного и возбужденного состояний ^{57}Fe при наличии локального поля и ГЭП. Для упрощения выбран случай, когда в возбужденном состоянии $V_Z \gg W_Q$. Стрелками указаны разрешенные магнитодипольные переходы. В спектре ЯГР должно наблюдаться 6 линий, обычно нумеруемых 1, 2, 3, 4, 5, 6 в порядке возрастания энергии. В отсутствие W_Q спектр состоит из двух триплетов 1, 2, 3 и 4, 5, 6, сдвинутых относительно друг друга на расстояние $(\gamma_n - \gamma'_n)H_{loc}$, с расстоянием между линиями в каждом триплете $\gamma'_n H_{loc}$.

Появление отличного от нуля ГЭП приводит к квадратурному сдвигу линий 1, 6 и 2, 3, 4, 5 в противоположные стороны на величину $\frac{1}{4}Q V_{zz}$. Относительная вероятность магнитодипольных переходов $|IM\rangle \rightarrow |I'M'\rangle$ определяется соотношением

$$P(IM - I'M') \propto |\langle IM | \hat{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{n} | I'M' \rangle|^2, \quad (7.57)$$

где

$$\langle IM | \hat{M}_q | I'M' \rangle = (-1)^{I-M} \begin{pmatrix} I & 1 & I' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle I || M || I' \rangle \quad (7.58)$$

есть матричный элемент магнитного момента ядра, $\langle I || M || I' \rangle$ – приведенный матричный элемент, \mathbf{n} – вектор поляризации магнитного поля для γ -квантов. Учитывая

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 1 & \frac{3}{2} \\ \mp \frac{1}{2} & 0 & \pm \frac{1}{2} \end{pmatrix} &= \mp \frac{1}{\sqrt{6}}; \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 1 & \frac{3}{2} \\ \pm \frac{1}{2} & \pm 1 & \mp \frac{3}{2} \end{pmatrix} = \\ &= \mp \frac{1}{2\sqrt{3}}; \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 1 & \frac{3}{2} \\ \mp \frac{1}{2} & \pm 1 & \mp \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \pm \frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (7.59)$$

для неполяризованного излучения γ -квантов получаем для отношения интенсивностей линий

$$P_1 : P_2 : P_3 : P_4 : P_5 : P_6 = P(-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}) : P(-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}) :$$

$$\begin{aligned}
&: P(-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}) : P(\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}) : P(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}) : P(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}) = \\
&= \frac{3}{2}(1 + \cos^2 \theta) : 2 \sin^2 \theta : \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta) : \\
&: \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta) : 2 \sin^2 \theta : \frac{3}{2}(1 + \cos^2 \theta), \quad (7.60)
\end{aligned}$$

где θ – угол между направлением распространения γ -квантов и направлением локального поля.

Типичный для широкого класса ферритов спектр ЯГР ^{57}Fe в делафоссите CuFeO_2 в парамагнитном и магнитоупорядоченном состояниях соответственно представлен на рис. 7.2. Отметим, что ядро ^{57}Fe является наиболее популярным мёсбауэровским ядром.

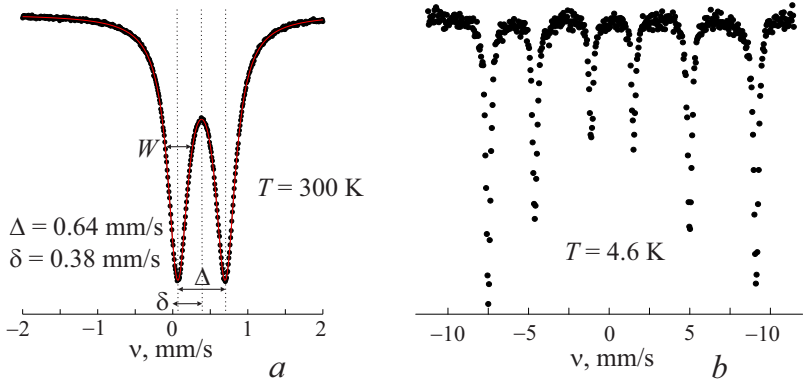


Рис. 7.2. Спектр ЯГР ^{57}Fe в делафоссите CuFeO_2 в парамагнитном (а) и магнитоупорядоченном (b) состояниях соответственно: W – полуширина линии; Δ – квадрупольное расщепление; δ – изомерный сдвиг (IS). Спектры любезно предоставлены И. Пресняковым (химический факультет МГУ)

7.3.1. Изомерный сдвиг

В отличие от nl -электронов с отличным от нуля орбитальным моментом, взаимодействие ns -электронов с ядром носит специфический характер за счет появления так называемых контактных взаимодействий. Так, ns -электроны не дают вклада в тензор ГЭП и не участвуют в ЯКВ. Однако электростатическое взаимодействие W^{ns} ns -электронов с ядром приводит к важному эффекту *изомерного сдвига* (IS – *isomer shift*), проявляющегося в спектрах ЯГР. Рассмотрим более детально это взаимодействие, взяв за основу выражение (7.42) для энергии W^{ns} , где

$$\rho_{ext}(\mathbf{r}') = \rho_{ns}(\mathbf{r}') = e|\phi_{ns}(\mathbf{r}')|^2 = \frac{1}{4\pi}R_{ns}^2(r')$$

не зависит от угловых переменных, характеризуя сферически симметричное распределение заряда для ns -электрона. Таким образом, мультипольное разложение W^{ns} сводится всего лишь к одному заряд-зарядовому слагаемому

$$W^{ns} = \int \int \rho(\mathbf{r})|\phi_{ns}(r')|^2 \frac{1}{r_{>}} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (7.61)$$

которое при условии сферически симметричного распределения заряда ядра можно представить в виде

$$\begin{aligned} W^{ns} &= -|e| \left[\int_0^R \rho(r) \frac{1}{r} \left(\int_0^r |\phi_{ns}(r')|^2 d\mathbf{r}' \right) d\mathbf{r} + \right. \\ &+ \int_0^R \rho(r) \left(\int_0^\infty |\phi_{ns}(r')|^2 \frac{1}{r'} d\mathbf{r}' - \int_0^r |\phi_{ns}(r')|^2 \frac{1}{r'} d\mathbf{r}' \right) d\mathbf{r} = \\ &= -Ze^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{ns} + \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\phi_{ns}(0)|^2 \langle R^2 \rangle, \end{aligned} \quad (7.62)$$

где $\langle R^2 \rangle = \frac{1}{Z|e|} \int_0^R \rho(r) r^2 d\mathbf{r}$ – средний квадрат радиуса ядра, $|\phi_{ns}(0)|^2$ – средняя плотность ns -электрона на ядре. Наибольший интерес вызывает второе слагаемое в (7.62):

$$\Delta E = \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\phi_{ns}(0)|^2 \langle R^2 \rangle ,$$

определяющее вклад в энергию ядра, зависящий от его размера и плотности ns -электронов на ядре. В эффекте Мёссбауэра оно приводит к так называемому *изомерному* сдвигу δ – различию энергий γ -перехода в ядрах источника и поглотителя:

$$\begin{aligned} \delta &= (E_2^e - E_1^e) - (E_2^a - E_1^a) = (\Delta E_2^e - \Delta E_1^e) - (\Delta E_2^a - \Delta E_1^a) = \\ &= \frac{2\pi}{3} Z e^2 (|\phi_{ns}^e(0)|^2 - |\phi_{ns}^a(0)|^2) (\langle R^2 \rangle_2 - \langle R^2 \rangle_1) , \quad (7.63) \end{aligned}$$

где $E_{1,2}^{e,a}$ – энергия основного (1) и возбужденного (2) состояний ядра источника (e) и поглотителя (a) соответственно; $\langle R^2 \rangle_{1,2}$ – средний квадрат радиуса ядра в основном и возбужденном состояниях соответственно. Естественно, что в общем случае $|\phi_{ns}(0)|^2$ нужно заменить на суммарную плотность всех ns -электронов атома. Таким образом, измерение изомерного сдвига дает информацию о различии радиусов ядра в основном и возбужденном состояниях и о плотности ns -электронов на ядре, которая зависит от характера взаимодействия атома с окружением. При наличии магнитных и электрических СТВ, приводящих к расщеплению основного и возбужденного состояний ядра, IS рассчитывается по положению центров тяжести соответствующих мультиплетов.

7.4. Наведенные и косвенные сверхтонкие взаимодействия

Выше, рассматривая магнитные сверхтонкие взаимодействия, мы полагали, что ядерный и электронный спины принадлежат одному и тому же атому. Однако ядро может вступать в магнитные СТВ со спинами ближайших атомов (наведенные или индуцированные СТВ – *transferred hyperfine interactions*) или даже атомов, следующих за ближайшими (косвенные СТВ – *supertransferred hyperfine interactions*). Наведенные сверхтонкие взаимодействия были впервые обнаружены методом ЯМР на ядрах лигандов ^{19}F в MnF_2 ¹⁰. Косвенные сверхтонкие взаимодействия были обнаружены позднее (1964–1965) методом ЯМР и ЯГР на ядрах немагнитных металлических ионов. Классическим примером наведенных СТВ являются взаимодействия ядер немагнитных анионов (лигандов) типа $^{19}\text{F}^-$, $^{17}\text{O}^{2-}$ со спинами ближайших парамагнитных $3d$ - или $4f$ -ионов во фторидах, окислах переходных элементов. Классическим примером косвенных СТВ (КСТВ) являются взаимодействия ядер немагнитных ионов N типа ^{27}Al , ^{119}Sn со спинами парамагнитных $3d$ - или $4f$ -ионов, реализуемые через промежуточный немагнитный анион (F^- , O^{2-} , ...) по схеме N–O–M, хотя КСТВ могут вносить заметный вклад в поля на ядрах магнитных ионов по схеме M–O–M, типа $^{57}\text{Fe}^{3+}$ – O^{2-} – Fe^{3+} в ферритах или $^{63,65}\text{Cu}^{2+}$ – O^{2-} – Cu^{2+} в купратах.

Для переходных ионов с орбитально невырожденным основным состоянием (Cr^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Eu^{2+} , Gd^{3+}) со спином S спин-гамма-тонииан наведенных или косвенных СТВ с ядром соседнего иона с моментом (спи-

¹⁰Shulman R. G., Jaccarino V. Effects of Superexchange on the Nuclear Magnetic Resonance of MnF_2 // Phys. Rev. 1956. Vol. 103. P. 1126.

ном) I в общем случае может быть представлен в виде суммы изотропного, анизотропного симметричного и антисимметричного слагаемых:

$$\hat{H}_{HFI} = \sum_{ij} A_{ij} \hat{I}_i \hat{S}_j = A_s (\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) + \hat{\mathbf{I}} \hat{\mathbf{A}}_p \hat{\mathbf{S}} + (\mathbf{A} \cdot [\hat{\mathbf{I}} \times \hat{\mathbf{S}}]), \quad (7.64)$$

где $A_s = \frac{1}{3} Sp \hat{A}$; $(A_p)_{ij} = A_{ij} - \frac{1}{3} Sp \hat{A} \delta_{ij}$; $A_k = \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} A_{ij}$.

Антисимметричное косвенное СТВ (АКСТВ)

$$\hat{H}_{ASTHF} = (\mathbf{A} \cdot [\hat{\mathbf{I}} \times \hat{\mathbf{S}}]), \quad (7.65)$$

представляющее электронно-ядерный аналог взаимодействия Дзялошинского – Мория, было теоретически предсказано¹¹ и экспериментально обнаружено методом ДЭЯР в системе $^{207}\text{Pb}-\text{O}^{2-}-\text{Gd}^{3+}$ в германате свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, легированном S -ионами гадолиния¹².

Структура и свойства тензора \hat{A} наведенных или косвенных СТВ существенно зависит от геометрии и симметрии системы N–M или N–O–M. Так, если ось системы N–M или N–O–M является осью симметрии высшего (3-го, 4-го, 6-го) порядка, то тензор \hat{A} симметричен и имеет наиболее простой аксиально-симметричный вид. В системе координат с осью O_z вдоль оси симметрии $(\hat{\mathbf{A}}_p)_{zz} = -2(\hat{\mathbf{A}}_p)_{xx} = -2(\hat{\mathbf{A}}_p)_{yy} = A_p$, так что \hat{H}_{HFI} примет вид:

$$\hat{H}_{HFI} = A_s (\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) + A_p (3\hat{I}_z \hat{S}_z - \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) = A\hat{I}_z \hat{S}_z + B(\hat{I}_x \hat{S}_x + \hat{I}_y \hat{S}_y), \quad (7.66)$$

¹¹ Москвин А. С. Электронно-ядерное взаимодействие Дзялошинского – Мория в ортоферритах // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 1734.

¹² Рокеах А. И., Москвин А. С., Легких Н. В., Шерстков Ю. А. Экспериментальное наблюдение электронно-ядерного взаимодействия Дзялошинского – Мория методом двойного электронно-ядерного резонанса // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. С. 1789.

где $A = A_s + 2A_p$, $B = A_s - A_p$.

Для расчета параметров эффективного спин-гамильтониана наведенных СТБ «спроектируем» гамильтониан контактных (7.6) и спин-дипольных (7.7) СТБ на многоэлектронное состояние со спином S , построенное с учетом эффектов ковалентности и перекрывания. В качестве примера рассмотрим октаэдрический кластер ML_6 , включающий магнитный $3d$ -ион типа Mn^{2+} , Fe^{3+} с конфигурацией $3d^5$ и шесть немагнитных ионов L (лигандов) с заполненными $2s$ - и $2p$ -оболочками. В приближении сильного поля лигандов основное высокоспиновое состояние кластера обычно соответствует терму ${}^6A_{1g}$ конфигурации t_{2g} с t_{2g} - и e_g -электронами, описываемыми антисвязывающими МО $\Psi_{dt_{2g}\mu}$ и $\Psi_{de_g\mu}$ вида (5.44). Для параметра A_s изотропных наведенных СТБ: спин M -иона – ядро L_i -лиганда ($i = 1 - 6$) получаем:

$$\begin{aligned} A_s &= \frac{1}{2S} \sum_{\gamma\mu} \left(\frac{8\pi}{3} \gamma_n \gamma_s \langle \Psi_{d\gamma\mu} | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \Psi_{d\gamma\mu} \rangle \right) = \\ &= \frac{\lambda_{sde_g}^2}{6S} A_s^{(0)} = \frac{f_s}{2S} A_s^{(0)} \end{aligned} \quad (7.67)$$

независимо от номера лиганда. Здесь суммирование по одноэлектронным МО фактически ограничивается только e_g -орбиталями, содержащими $2s$ -функции лигандов, что и приводит к контактному СТБ с ядрами лигандов. Параметр

$$A_s^{(0)} = \frac{8\pi}{3} \gamma_n \gamma_s |\phi_{2s}(0)|^2$$

представляет собой вклад отдельного $2s$ -электрона в контактное СТБ. Параметр $f_s = \lambda_{sds}^2/3$ носит название параметра переноса спиновой плотности по отдельной s -связи.

Параметр A_p анизотропных наведенных СТВ можно представить в виде суммы двух вкладов:

$$A_p = A_p^{dip} + A_p^{cov}, \quad (7.68)$$

где для $\mathbf{R}_{ML} \parallel O_z$

$$A_p^{dip} = \frac{\gamma_n \gamma_s}{R_{ML}^3} \quad (7.69)$$

представляет собой прямой вклад спин-дипольного взаимодействия М-иона с ядром лиганда. Величина A_p^{cov} определяется вкладом электронно-ядерного спин-дипольного взаимодействия $2p$ -электронов лиганда и с учетом (5.44) для лигандов с $\mathbf{R}_{ML} \parallel O_z$ может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned} A_p^{cov} &= \frac{1}{2S} \sum_{\gamma\mu} \gamma_n \gamma_s \left(-\frac{2}{5} \right) \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{2p} \langle \Psi_{d\gamma\mu} | 3\hat{l}_z^2 - 2 | \Psi_{d\gamma\mu} \rangle = \\ &= \frac{1}{2S} \left(\frac{1}{3} \lambda_{pde_g}^2 - \frac{1}{4} \lambda_{pdt_{2g}}^2 \right) A_p^{(0)} = \frac{f_\sigma - f_\pi}{2S} A_p^{(0)}, \end{aligned} \quad (7.70)$$

где

$$A_p^{(0)} = \frac{2}{5} \gamma_n \gamma_s \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{2p} \quad (7.71)$$

есть вклад в A_p отдельного p_z -электрона лиганда. Здесь мы учли, что $\langle p_z | 3\hat{l}_z^2 - 2 | p_z \rangle = -2$; $\langle p_{x,y} | 3\hat{l}_z^2 - 2 | p_{x,y} \rangle = +1$.

Природа косвенных СТВ во многом аналогична природе сверхобменного взаимодействия. Действительно, обменное взаимодействие ns -электронов немагнитного атома N с магнитным атомом M через промежуточный немагнитный атом (лиганд) L:

$$\hat{V}_{sd} = \hat{I}_{sd} \left(\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \right), \quad (7.72)$$

где \hat{I}_{sd} , вообще говоря, орбитальный оператор, приводит к спиновой поляризации заполненных ns -оболочек атома N и индуцированию локального магнитного поля на его ядре. На практике для анализа КСТВ и проведения численных оценок используется расширенный метод МО ЛКАО для большого кластера типа N-6L-6M в кристаллах со структурой перовскита. Как правило, направление контактного вклада в H_{loc} на ядре атома N оказывается параллельным магнитному моменту атома M. Величина локального поля (и константы A_s) спин-гамильтониана КСТВ зависит от геометрии связи N-L-M, в частности от угла связи θ . Для переходных ионов M с орбитально невырожденным основным состоянием (Cr^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}) эта зависимость имеет простой вид:

$$A_s = \alpha + \beta \cos \theta + \gamma \cos^2 \theta, \quad (7.73)$$

где α, β, γ – константы, зависящие от длин связей N-L и M-L, а также от типа взаимодействующих ионов.

Глава 8

Взаимодействие атомов в кристаллах

Атомы или ионы с незаполненными оболочками характеризуются набором локальных параметров порядка: мультипольными электрическими моментами (заряд, дипольный, квадрупольный... моменты), магнитным моментом, спиновым $\langle \mathbf{S} \rangle$ и орбитальным $\langle \mathbf{L} \rangle$ моментами, нетривиальными спиновыми и орбитальными квадрупольными, октупольными... моментами более высокого порядка типа $\langle S_z^2 \rangle$, $\langle S_x^2 - S_y^2 \rangle$, $\langle S_x + S_y^4 + S_z^4 \rangle$, ... Очевидно, что нетривиальные четные мультипольные электрические моменты атома (квадрупольный, октупольный, ...) имеют в основном электронное орбитальное происхождение. Учет взаимодействия атомов в кристалле приводит к различным вариантам зарядового, спинового и орбитального упорядочения. Отметим, что популярный в последние годы термин *орбитальное упорядочение* (*OO* – *orbital order*) чаще всего подразумевает орбитальное квадрупольное упорядочение.

Традиционный подход к модельному описанию основного состояния и низкоэнергетических возбуждений атомов в кристаллах обычно предполагает выделение двух подсистем: решетки атомных остовов и системы валентных электронов. Ниже мы рассмотрим ряд важнейших моделей описания взаимодействия различных подсистем в кристаллах.

8.1. Оболочечная модель

Оболочечная модель, предложенная Диком и Оверхаузером более 50 лет назад, продолжает оставаться наиболее популярной феноменологической моделью динамики решетки диэлектриков и полупроводников. Одной из главных причин успеха модели является способность дать простое описание как длинноволновых электрических и упругих свойств, так и дисперсионных кривых для фононов с относительно небольшим и физически разумным набором параметров. Оболочечная модель является обобщением популярной для ионных и слабоковалентных кристаллов модели *жестких ионов*, в которой каждый ион характеризуется только массой и зарядом, а взаимодействие ионов включает, кроме дальнедействующих кулоновских сил, близкодействующие (*вандерваальсовы*) парные потенциалы типа Леннарда – Джонса

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (8.1)$$

(σ – эффективный диаметр атома, ϵ – глубина потенциальной ямы) или Борна – Майера

$$U(r) = Ae^{-\frac{r}{\rho}} \quad (8.2)$$

(A – амплитуда, ρ – эффективный радиус взаимодействия), или Букингема

$$U(r) = Ae^{-\frac{r}{\rho}} - \frac{C}{r^6}, \quad (8.3)$$

или Борна – Хаггинса – Майера

$$U(r) = Ae^{B(\sigma-r)} - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8}. \quad (8.4)$$

В отличие от модели *жестких ионов* в оболочечной модели каждый атом k в элементарной ячейке l представляется состоящим из заряженных остова (*core*) и оболочки (*shell*), которые имеют одинаковое положение равновесия $\mathbf{x} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$, но их смещения от положения равновесия $\mathbf{u}^c \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ и $\mathbf{u}^s \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ предполагаются, вообще говоря, различными. Остовы и оболочки образуют самостоятельные подрешетки, связанные друг с другом короткодействующими силами, а также дальнедействующими электростатическими силами. При таком описании в кристалле учитываются взаимодействия между различными остовами, между остовами и электронными оболочками как на отдельных атомах, так и между атомами, а также взаимодействия между оболочками различных атомов.

В гармоническом приближении потенциальная энергия кристалла может быть представлена в виде суммы энергии основного состояния Φ_0 и энергии смещений Φ_2 :

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_2.$$

Энергию смещений обычно представляют в виде суммы энергии короткодействующих (*short range*) и дальнедействующих (*long range*) сил:

$$\Phi_2 = \Phi_2^{SR} + \Phi_2^{LR},$$

причем последние предполагаются чисто электростатическими. Энергию короткодействующих сил можно представить в виде:

$$\Phi_2^{SR} = \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha} \sum_{l'k'\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{cc} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} u_{\alpha}^c \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} u_{\beta}^c \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{lk\alpha} \sum_{l'k' \neq lk, \beta} \Phi_{\alpha\beta}^{cs} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} u_{\alpha}^c \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} u_{\beta}^s \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha} \sum_{l'k' \beta} \Phi_{\alpha\beta}^{ss} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} u_{\alpha}^s \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} u_{\beta}^s \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha\beta} K_{\alpha\beta}(k) \left[u_{\alpha}^s \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - u_{\alpha}^c \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \right] \times \\
& \times \left[u_{\beta}^s \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - u_{\beta}^c \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \right], \tag{8.5}
\end{aligned}$$

где $\Phi_{\alpha\beta}^{cs}$, $\Phi_{\alpha\beta}^{cs} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\beta}^{sc} \begin{pmatrix} l' & l \\ k' & k \end{pmatrix}$, $\Phi_{\alpha\beta}^{ss}$ – матрицы силовых констант. Для параметров $K_{\alpha\beta}(k)$ взаимодействия остов – оболочка на k -м атоме обычно используется скалярное приближение: $K_{\alpha\beta}(k) = K(k)\delta_{\alpha\beta}$.

Вклад дальнего действия в Φ_2 может быть записан в виде:

$$\begin{aligned}
\Phi_2^{LR} = & \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha} \sum_{l'k' \neq lk, \beta} V_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} \times \\
& \times [(X(k)X(k')u_{\alpha}^c \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} u_{\beta}^c \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} + \\
& + X(k)Y(k')u_{\alpha}^c \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} u_{\beta}^s \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} + \\
& + Y(k)X(k')u_{\alpha}^s \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} u_{\beta}^c \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} + \\
& + Y(k)Y(k')u_{\alpha}^s \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} u_{\beta}^s \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}], \tag{8.6}
\end{aligned}$$

где $X(k)$ и $Y(k)$ – заряды остова и оболочки на k -м атоме соответственно, причем условие электронейтральности

предполагает $\sum_k [X(k) + Y(k)] = 0$. Для величин $V_{\alpha\beta}$ при $l'k' \neq lk$ имеем:

$$V_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} =$$

$$= - \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \partial r_\beta \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}} \left(\frac{1}{\left| \mathbf{r} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - \mathbf{r} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} \right|} \right) \quad (8.7)$$

Используя Фурье-преобразование, вводим вместо матриц силовых констант так называемые динамические матрицы:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{cc}(\mathbf{q}) &= \mathbf{D}^{SR,cc}(\mathbf{q}) + \mathbf{X}\mathbf{C}(\mathbf{q})\mathbf{X}, \\ \mathbf{D}^{cs}(\mathbf{q}) &= \mathbf{D}^{SR,cs}(\mathbf{q}) + \mathbf{X}\mathbf{C}(\mathbf{q})\mathbf{Y}, \\ \mathbf{D}^{sc}(\mathbf{q}) &= \mathbf{D}^{SR,sc}(\mathbf{q}) + \mathbf{Y}\mathbf{C}(\mathbf{q})\mathbf{X}, \\ \mathbf{D}^{ss}(\mathbf{q}) &= \mathbf{D}^{SR,ss}(\mathbf{q}) + \mathbf{Y}\mathbf{C}(\mathbf{q})\mathbf{Y}, \end{aligned} \quad (8.8)$$

где

$$\mathbf{D}^{SR,cc} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ k \ k' \end{pmatrix} = \sum_{l'} e^{i\mathbf{q} \cdot \left(\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - \mathbf{x} \begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix} \right)} \times$$

$$\times \Phi^{cc} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{pmatrix} + \mathbf{K}(k) \delta_{kk'}, \quad (8.9)$$

$$\mathbf{D}^{SR,cs} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ k \ k' \end{pmatrix} = \sum_{l'} e^{i\mathbf{q} \cdot \left(\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - \mathbf{x} \begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix} \right)} \times$$

$$\times \Phi^{cs} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{pmatrix} - \mathbf{K}(k) \delta_{kk'}, \quad (8.10)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{SR,sc} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ k \ k' \end{pmatrix} &= \sum_{l'} e^{i\mathbf{q} \cdot \left(\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - \mathbf{x} \begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix} \right)} \times \\ &\times \Phi^{sc} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{pmatrix} - \mathbf{K}(k) \delta_{kk'}; \end{aligned} \quad (8.11)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{SR,ss} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ k \ k' \end{pmatrix} &= \sum_{l'} e^{i\mathbf{q} \cdot \left(\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - \mathbf{x} \begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix} \right)} \times \\ &\times \Phi^{ss} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{pmatrix} + \mathbf{K}(k) \delta_{kk'}, \end{aligned} \quad (8.12)$$

$$\mathbf{C}^{SR,ss} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ k \ k' \end{pmatrix} = \sum_{l'} e^{i\mathbf{q} \cdot \left(\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - \mathbf{x} \begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix} \right)} \mathbf{V} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{pmatrix}, \quad (8.13)$$

а зарядовые матрицы остова \mathbf{X} и оболочки \mathbf{Y} определяются как

$$X_{\alpha\beta}(kk') = \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} X(k); \quad Y_{\alpha\beta}(kk') = \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} Y(k). \quad (8.14)$$

Полная зарядовая матрица: $\mathbf{Z} = \mathbf{X} + \mathbf{Y}$. Вводя массовую матрицу для остовов

$$M_{\alpha\beta}(kk') = \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} m_k \quad (8.15)$$

и пренебрегая массой оболочек, запишем уравнения движения в форме

$$\begin{aligned} \omega^2 \mathbf{M} \mathbf{u}^c &= \mathbf{D}^{cc} \mathbf{u}^c + \mathbf{D}^{cs} \mathbf{u}^s, \\ 0 &= \mathbf{D}^{sc} \mathbf{u}^c + \mathbf{D}^{ss} \mathbf{u}^s. \end{aligned} \quad (8.16)$$

8.2. Изотропное спиновое сверхобменное взаимодействие

Сверхобменное взаимодействие магнитных катионов через промежуточные немагнитные анионы (лиганды) является основным механизмом обмена в магнетиках на основе окислов, фторидов... переходных элементов, являющихся, как правило, диэлектриками.

Микроскопическая теория изотропного сверхобменного взаимодействия, описываемого гейзенберговским гамильтонианом

$$\hat{V}_{ex} = I_{12}(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2), \quad (8.17)$$

разрабатывалась многими авторами, особенно в 1950–1970 гг.

Типичный подход предполагал рассмотрение трехцентровой системы катион – анион – катион с конфигурациями незаполненных $3d$ -оболочек на катионах и заполненной $2p$ -оболочки лиганда (O^{2-} , F^-) с учетом эффектов переноса и обмена анион – катион. В рамках теории возмущений рассматривалось несколько ведущих механизмов, среди которых механизм Слэтера, связанный с межконфигурационным возбуждением промежуточного атома под действием прямого обмена катион – анион (второй порядок ТВ); механизм Крамерса – Андерсона, связанный с переносом $2p$ -электрона аниона на катион, обменным взаимодействием оставшегося парамагнитного остова аниона с катионом и возвращением электрона в исходное состояние на анионе (третий порядок ТВ); механизм Гудинафа, связанный с переносом двух электронов аниона на различные катионы (четвертый порядок ТВ). При этом обычный гейзенберговский обмен (первый порядок ТВ) предполагал прямой обмен катион – катион.

Основная трудность рассматриваемого «старого» варианта теории сверхобменного взаимодействия связана со

слабой сходимостью рядов ТВ. Суммарный эффект сверхобмена получался как результат сложной «игры» большого числа различных конкурирующих по величине (и знаку) вкладов, каждый из которых учитывает, так или иначе, сильное взаимодействие катион – анион. Ряд возникающих при этом трудностей удалось разрешить в рамках «нового подхода» Ф. Андерсона, в котором сильные катион-анионные взаимодействия учитываются на начальном этапе при построении одноэлектронных орбиталей парамагнитных центров с включением эффектов ковалентности и перекрывания катион – анион. Сверхобменные взаимодействия в таком подходе, соответствующем фактически схеме сильного кристаллического поля для катионов, получаются как результат учета в основном двух вкладов: потенциального и кинетического обмена. Ферромагнитный потенциальный обмен является обычным гейзенберговским обменом (первый порядок ТВ). Антиферромагнитный кинетический обмен является эффектом второго порядка ТВ с учетом переноса электрона между гибридными $3d-2p$ -орбиталями различных катионов. Сочетание относительной простоты численных оценок обменных параметров с ясностью физической картины сверхобмена сделали модель Андерсона одной из наиболее привлекательных и популярных, хотя проблема надежной оценки обменных параметров остается актуальной до сих пор. В связи с этим отметим и отсутствие надежных экспериментальных данных о величинах обменных параметров, получаемых, как правило, в результате модельной обработки экспериментальных данных типа температур магнитного упорядочения и магнитной восприимчивости.

В настоящее время простейшая модель сверхобмена «три центра – четыре электрона» обобщена с учетом многоэлектронных конфигураций магнитных катионов, орбитальной анизотропии обмена, «недиагонального» обмена,

обмена в возбужденных состояниях, роли кристаллического поля, угловой зависимости сверхобменного интеграла. Показано, что метод неприводимых тензорных операторов группы вращений (алгебра Рака) и точечных групп представляются наиболее общими и эффективными методами описания и анализа обменных взаимодействий в магнетиках на основе соединений переходных элементов.

Орбитально изотропный вклад в обменный интеграл в паре $3d$ -ионов с конфигурацией $t_{2g}^{n_1} e_g^{n_2}$ может быть представлен как

$$I = \sum_{\gamma_i, \gamma_j} I(\gamma_i \gamma_j) (g_{\gamma_i} - 1) (g_{\gamma_j} - 1), \quad (8.18)$$

где $g_{\gamma_i}, g_{\gamma_j}$ – эффективные « g -факторы» для γ_i, γ_j подблоков ионов 1 и 2 соответственно:

$$g_{\gamma_i} = 1 + \frac{S(S+1) + S_i(S_i+1) - S_j(S_j+1)}{2S(S+1)}. \quad (8.19)$$

Вклад кинетического обмена в обменные параметры $I(\gamma_i \gamma_j)$, связанный с переносом электрона в частично заполненные оболочки, может быть представлен как

$$I(e_g e_g) = \frac{(t_{ss} + t_{\sigma\sigma} \cos \theta)^2}{2U}; \quad I(e_g t_{2g}) = \frac{t_{\sigma\pi}^2}{3U} \sin^2 \theta, \\ I(t_{2g} t_{2g}) = \frac{2t_{\pi\pi}^2}{9U} (2 - \sin^2 \theta), \quad (8.20)$$

где $t_{\sigma\sigma} > t_{\pi\sigma} > t_{\pi\pi} > t_{ss}$ – положительно определенные интегралы d - d -переноса, U – средняя энергия переноса (корреляционная энергия), θ – угол сверхобменной связи катион–анион–катион. Все парциальные обменные параметры $I(\gamma_i \gamma_j)$ положительны, т. е. имеют «антиферромагнитный» знак, независимо от значения угла сверхобменной связи, хотя перекрестный $s - \sigma$ -вклад $\propto \cos \theta$

в $I(e_g e_g)$ вносит ферромагнитный вклад при углах связи $\pi/2 < \theta < \pi$. Отметим, что основной вклад в ферромагнитный потенциальный обмен имеет аналогичную угловую зависимость.

Для оценки относительных величин обменных параметров $I(\gamma_i \gamma_j)$ можно воспользоваться приближенными соотношениями между различными интегралами переноса:

$$t_{\sigma\sigma} : t_{\pi\sigma} : t_{\pi\pi} : t_{ss} \approx \lambda_\sigma^2 : \lambda_\pi \lambda_\sigma : \lambda_\pi^2 : \lambda_s^2, \quad (8.21)$$

где $\lambda_\sigma, \lambda_\pi, \lambda_s$ – параметры ковалентности.

Вклад кинетического обмена в обменные параметры $I(\gamma_i \gamma_j)$, связанный с переносом электрона в частично заполненные оболочки (8.20), не учитывает внутрицентровых корреляций, принципиально важных для вклада электронного переноса в пустые оболочки, например, e_g -оболочки иона Cr^{3+} с конфигурацией t_{2g}^3 . Соответствующие вклады в обменные интегралы для пар $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta I_{\text{CrCr}} &= -\frac{\Delta E(35)}{6U} \frac{t_{\sigma\pi}^2}{U} \sin^2 \theta, \\ \Delta I_{\text{FeCr}} &= -\frac{\Delta E(35)}{10U} \left[\frac{(t_{ss} + t_{\sigma\sigma} \cos \theta)^2}{U} + \frac{t_{\sigma\pi}^2}{U} \sin^2 \theta \right], \end{aligned} \quad (8.22)$$

где $\Delta E(35)$ – разность энергий низкоспинового 3E_g - и высокоспинового 5E_g -термов конфигурации $t_{2g}^3 e_g$, соответствующей иону Cr^{2+} . Очевидно, оба вклада имеют ферромагнитный знак. В результате суммарный кинетический вклад в обменный интеграл $I(\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{3+})$ может изменить знак при $\theta = \theta_{cr}$:

$$\sin^2 \theta_{cr} = \frac{1}{\left(\frac{1}{2} + \frac{3}{8} \frac{\Delta E(35)}{U} \frac{t_{\sigma\pi}^2}{t_{\pi\pi}^2} \right)}. \quad (8.23)$$

Очевидно, что учет обычно относительно небольшого ферромагнитного потенциального обмена может существенно повлиять на значение критического угла смены знака суммарного обменного интеграла.

Найденная угловая зависимость сверхобмена хорошо объясняет экспериментальные данные для обменных интегралов $I(\text{FeFe})$, $I(\text{CrCr})$, $I(\text{FeCr})$ в ортоферритах RFeO_3 , ортохромитах RCrO_3 и ортоферритах–ортохромитах $\text{RFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (рис. 8.1), где угол сверхобменной связи определяется типом редкоземельного иона R^{3+} . В результате подгонки предсказывается смена знака обменных интегралов $I(\text{CrCr})$ и $I(\text{FeCr})$ при $\theta_{12} \approx 133^\circ$ и 170° соответственно. Другими словами, сверхобмен $\text{Cr}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Cr}^{3+}$ ($\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Cr}^{3+}$) становится ферромагнитным при $\theta_{12} \leq 133^\circ$ ($\theta_{12} \geq 170^\circ$). Однако нужно отметить, что слишком узкий диапазон средних углов связи ($141\text{--}156^\circ$), использованный для подгонки, а также предположение постоянных расстояний катион – анион $\text{Fe}(\text{Cr})\text{--O}$ приводят к большой неопределенности параметров угловой зависимости, особенно для $I(\text{FeFe})$ и $I(\text{FeCr})$. Кроме того, «экспериментальные» значения обменных интегралов определялись простым соотношением связи с температурой Нееля T_N :

$$T_N = \frac{zS(S+1)}{3k_B} I, \quad (8.24)$$

однако обычно оно дает значения обменных интегралов, в полтора-два раза меньшие, чем значения, получаемые другими методами.

В заключение отметим, что сильная зависимость $d - d$ сверхобменных интегралов от расстояний катион – анион обычно описывается эмпирическим законом Блоха:

$$\frac{\partial \ln I}{\partial \ln R} = \frac{\partial I}{\partial R} / \frac{I}{R} \approx -10. \quad (8.25)$$

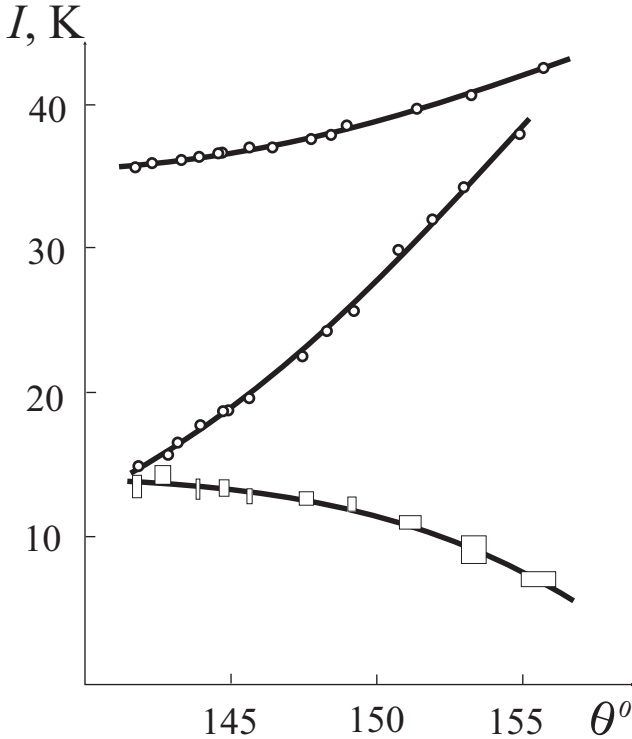


Рис. 8.1. Зависимость обменных интегралов $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ от угла сверхобменной связи θ

Гамильтониан орбитально изотропного $3d-4f$ и $4f-4f$ спинового обмена с участием $3d$ - и $4f$ -ионов получается заменой в гейзенберговском спин-гамильтониане (8.17) оператора спина на оператор полного момента согласно $\hat{\mathbf{S}} = (g_J - 1)\hat{\mathbf{J}}$. Тогда

$$\hat{V}_{ex}(fd) = (g_J - 1)I_{12}(\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2), \quad (8.26)$$

$$\hat{V}_{ex}(ff) = (g_J - 1)^2 I_{12}(\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2). \quad (8.27)$$

Интересно, что смена знака фактора $(g_J - 1)$ при переходе

от 4*f*-оболочек, заполненных менее чем наполовину («легкие» РЗМ), к оболочкам, заполненным более чем наполовину («тяжелые» РЗМ, см. табл. 3.6), приводит к смене характера взаимной ориентации векторов \mathbf{J}_1 и \mathbf{S}_2 на обратный. Этот факт имеет важное значение, например, для объяснения особенностей явления компенсации магнитного момента в редкоземельных ферритах.

8.2.1. Особенности классического и квантового описания обменного взаимодействия

На практике часто обменное взаимодействие (8.17) рассматривают классически, заменяя операторы спина $\hat{\mathbf{S}}$ на классические векторы \mathbf{S} . Очевидно, что это может приводить к ошибкам, особенно существенным для *квантовых* спинов $s = 1/2$. Так, точная квантовая энергия состояний пары обменносвязанных спинов S_1 и S_2 с полным спином пары S_{12} ($|S_1 - S_2| \leq S_{12} \leq S_1 + S_2$)

$$E(S_{12}) = \frac{I_{12}}{2} [S_{12}(S_{12} + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)] ,$$

что дает для состояний с максимальным и минимальным спином $E(S_1 + S_2) = I_{12}S_1S_2$ и $E(S_1 - S_2) = -I_{12}S_2(S_1 + 1)$ (при $S_1 \leq S_2$) соответственно, тогда как для их классических аналогов – ферро- и антиферромагнитного состояний – получаем $E(FM) = I_{12}S_1S_2 = E(S_1 + S_2)$, но $E(AFM) = -I_{12}S_1S_2 \neq E(S_1 - S_2)$. Таким образом, классическая «неелевская» антиферромагнитная аналогия для состояний с минимальным полным спином пары, строго говоря, некорректна. Так, в случае «квантовых» спинов $S_1 = S_2 = 1/2$ квантовая энергия синглетного состояния пары $E(S_1 - S_2 = 0) = -\frac{3}{4}I_{12}$ в три раза отличается от классической энергии антиферромагнитного состояния

$E(AFМ) = -\frac{1}{4}I_{12}$. Именно с этим обстоятельством связаны проблемы описания основного состояния антиферромагнетиков, хотя на практике чаще всего ограничиваются все-таки классическим неелевским описанием.

8.2.2. Биквадратичный обмен

Наряду с билинейным гейзенберговским обменом важную роль для магнетиков со спином $S \geq 1$ может играть биквадратичный обмен

$$V_{bq} = j_{12}(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2)^2.$$

Интересно, что при отрицательной величине параметра j_{12} биквадратичный обмен стабилизирует коллинеарную конфигурацию (ферро- или антиферромагнитную) спинов, тогда как при положительной величине параметра j_{12} – неколлинеарную, прямоугольную конфигурацию с $\mathbf{S}_1 \perp \mathbf{S}_2$. Несмотря на относительно небольшую величину (обычно $|j_{12}/J_{12}| \sim 0.01$), биквадратичный обмен может служить важным фактором конкуренции коллинеарных и неколлинеарных фаз.

8.3. Антисимметричный обмен Дзялошинского – Мория

Развитие теории антисимметричного обмена было стимулировано открытием нового класса магнитоупорядоченных материалов – слабых ферромагнетиков. Слабые ферромагнетики – многоподрешеточные магнетики, магнитные моменты подрешеток в которых не точно антипараллельны, а имеют, как правило, небольшой явный (*overt canting*) или скрытый (*hidden canting*) скос, приводящий

к появлению суммарного магнитного момента и/или поперечному *слабому антиферромагнетизму*. Экспериментальное обнаружение А. С. Боровиком-Романовым с сотр. слабого ферромагнетизма в карбонатах MnCO_3 и CoCO_3 и теоретическое обоснование нового явления И. Е. Дзялошинским стали началом нового этапа в развитии физики магнитных явлений. Как было показано Дзялошинским, характерным свойством этих кристаллов является наличие в свободной энергии F спиновых инвариантов, меняющих знак при действии операции, заключающейся в изменении нумерации магнитных подрешеток. Так, для двухподрешеточных одноосных тригональных слабых ферромагнетиков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnCO_3 , CoCO_3 , FeVO_3

$$\begin{aligned} F &= MH_E(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2) - M\mathbf{H}_0(\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2) + E_D + E_A = \\ &= MH_E(\mathbf{m}^2 - \mathbf{l}^2) - M\mathbf{H}_0\mathbf{m} + E_D + E_A, \end{aligned} \quad (8.28)$$

где \mathbf{m}_1 и \mathbf{m}_2 – единичные векторы в направлении магнитных моментов подрешеток, M – намагниченность подрешеток, $\mathbf{m} = \frac{1}{2}(\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2)$ и $\mathbf{l} = \frac{1}{2}(\mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2)$ – векторы ферро- и антиферромагнетизма соответственно, H_0 – внешнее поле, H_E – обменное поле.

$$\begin{aligned} E_D &= -MH_D[\mathbf{m}_1 \times \mathbf{m}_2]_z = +2MH_D[\mathbf{m} \times \mathbf{l}]_z = \\ &= +2MH_D(m_x l_y - m_y l_x) \end{aligned} \quad (8.29)$$

получило название взаимодействия Дзялошинского, где $H_D > 0$ – поле Дзялошинского. Энергия одноосной анизотропии E_A имеет вид:

$$E_A = H_A/2M(m_{1z}^2 + m_{2z}^2) = 2H_A/2M(m_z^2 + l_z^2),$$

где H_A – поле анизотропии. Выбор знака поля анизотропии H_A соответствует выбору оси c как оси «трудного»

намагничивания. В общем случае взаимодействие Дзялошинского подразумевает вклады в свободную энергию, линейные как по вектору ферромагнетизма, так и по вектору антиферромагнетизма. Например, в орторомбических ортоферритах и ортохромитах типа YFeO_3 и YCrO_3 взаимодействие Дзялошинского включает как антисимметричный, так и симметричный вклады:

$$\begin{aligned}
 E_D &= d_1 m_z l_x + d_2 m_x l_z = \\
 &= \frac{d_1 - d_2}{2} (m_z l_x - m_x l_z) + \frac{d_1 + d_2}{2} (m_z l_x + m_x l_z) = \\
 &= -2MH_D [\mathbf{m} \times \mathbf{l}]_y + \frac{d_1 + d_2}{2} (m_z l_x + m_x l_z), \quad (8.30)
 \end{aligned}$$

тогда как для тетрагональных флюоридов NiF_2 и CoF_2 это взаимодействие включает только симметричный вклад.

Сочетание в слабых ферромагнетиках различных особенностей и свойств, характерных как для ферро-, так и для антиферромагнетиков, обнаружение в них ряда уникальных эффектов – пьезомагнетизма, линейной магнитострикции, цилиндрических магнитных доменов, спин-переориентационных переходов, больших магнитооптических эффектов, необычных резонансных свойств – вызвало необычайный подъем интереса к взаимодействию Дзялошинского как у экспериментаторов, так и у теоретиков.

В 1960 г. Т. Мория показал, что основной антисимметричный вклад во взаимодействие Дзялошинского может быть получен в рамках теории сверхобмена Андерсона, но с учетом спин-орбитальной поправки к оператору переноса электрона:

$$\Delta \hat{H}_{tr} = \sum_{f m \neq f' m', \sigma \sigma'} \hat{d}_{f m \sigma}^\dagger (\mathbf{C}_{f m f' m'} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \hat{d}_{f' m' \sigma'}, \quad (8.31)$$

где матрица $\mathbf{C}_{fmf'm'}$ представляет эффект второго порядка ТВ

$$\mathbf{C}_{fmf'm'} = -\frac{\xi}{2} \sum_{m''} \left(\frac{\mathbf{l}_{fmfm''} t_{fm''f'm'}}{\epsilon_{m''} - \epsilon_m} + \frac{t_{fmf'm''} \mathbf{l}_{f'm''f'm'}}{\epsilon_{m''} - \epsilon_{m'}} \right).$$

С учетом операторного соотношения

$$\mathbf{S}_1(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) + (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)\mathbf{S}_2 = -i[\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2] \quad (8.32)$$

Мория получил гамильтониан антисимметричного спин-спинового взаимодействия, получивший название антисимметричного обмена Дзялошинского – Мория, в виде

$$V_{DM} = \sum_{ij} (\mathbf{d}_{ij} \cdot [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]), \quad (8.33)$$

где \mathbf{d}_{ij} – так называемый вектор Дзялошинского, выражение для которого

$$\mathbf{d}_{ff'} = \frac{4i}{U} \sum_{m \neq m'} [t_{fmf'm'} \mathbf{C}_{f'm'fm} - \mathbf{C}_{fmf'm'} t_{f'm'fm}] \quad (8.34)$$

было получено Мория в предположении орбитально невырожденных основных состояний m и m' на узлах f и f' . Таким образом, антисимметричный обмен Дзялошинского – Мория имеет обменно-релятивистскую природу и является результатом учета совместного действия обмена и релятивистского спин-орбитального взаимодействия. В отличие от изотропного обменного взаимодействия, стабилизирующего коллинеарную (ферро- или антиферромагнитную в зависимости от знака обменного интеграла) спиновую конфигурацию пары ионов, антисимметричный обмен стабилизирует «ортогональную» ($\mathbf{S}_1 \perp \mathbf{S}_2$) спиновую конфигурацию, что при $d \ll I$ приводит к появлению спиновой неколлинеарности с углом скоса $\propto d/I$.

Для обменно-связанных ионов Т. Мория были получены простые правила симметрии для вектора Дзялошинского. Пусть магнитные ионы находятся в узлах A и B решетки, а C – середина отрезка AB . Тогда:

1. Если C – центр инверсии, то вектор Дзялошинского обращается в нуль: $\mathbf{d} = 0$.
2. Если через C перпендикулярно AB проходит зеркальная плоскость симметрии, то вектор \mathbf{d} параллелен плоскости и перпендикулярен \mathbf{R}_{AB} .
3. Если зеркальная плоскость включает A и B , то вектор \mathbf{d} перпендикулярен плоскости.
4. Если через C перпендикулярно \mathbf{R}_{AB} проходит поворотная ось 2-го порядка, то вектор \mathbf{d} перпендикулярен оси.
5. Если поворотная ось порядка $n \geq 2$ проходит через AB , то вектор \mathbf{d} параллелен \mathbf{R}_{AB} .

Позже Кеффером¹³ была феноменологически предложена и Москвиным¹⁴ теоретически выведена для сверхобменно-связанных ионов S -типа очень простая и изящная формула связи вектора Дзялошинского с геометрией сверхобмена, полностью согласующаяся с правилами Мория:

$$\mathbf{d}_{ij} = d_{ij}(\theta)[\mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_j], \quad (8.35)$$

где

$$d_{ij}(\theta) = d_1(R_i, R_j) + d_2(R_i, R_j)\cos\theta_{ij}, \quad (8.36)$$

¹³*Keffer F.* Moriya Interaction and the Problem of the Spin Arrangements in β -MnS // Phys. Rev. 1962. Vol. 126. P. 896.

¹⁴*Москвин А. С.* Многоэлектронная теория сверхобмена // Физика твердого тела. 1970. Т. 12. С. 3209 (Sov. Phys. Solid State. 1971. Vol. 12. P. 2593).

а $\mathbf{r}_{i,j}$ – единичные векторы в направлении связей анион – катион $\text{O} - \text{M}_{i,j}$ (рис. 8.2), θ_{ij} – угол сверхобменной связи $\text{M}_i\text{--O--M}_j$, а параметры $d_{1,2}(R_i, R_j)$ зависят как от типа ионов M_1 и M_2 , так и от расстояний катион – анион. Знак скалярного параметра $d_{ij}(\theta)$ называют знаком вектора Дзялошинского. В условиях одинаковой геометрии сверхобмена знак вектора Дзялошинского определяется электронной структурой ионов M_1 и M_2 . Подчеркнем, что рассматриваемая форма вектора Дзялошинского справедлива только для магнитных ионов S -типа, т. е. ионов с орбитально невырожденным основным состоянием, в частности, $3d$ -ионов с наполовину заполненными подоболочками ($3d^5$, t_{2g}^3 , $t_{2g}^3e_g^2$, $t_{2g}^6e_g^2$). Вместо (8.35) можно использовать

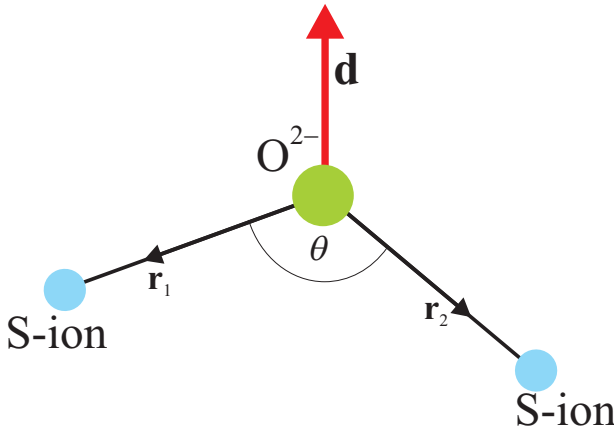


Рис. 8.2. Геометрия сверхобмена и вектор Дзялошинского

другой вид структурного фактора для вектора Дзялошинского:

$$[\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2] = \frac{1}{2} [(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \times (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)] = \frac{1}{2l^2} [\mathbf{R}_{12} \times \boldsymbol{\rho}_{12}] , \quad (8.37)$$

где $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$, $\boldsymbol{\rho}_{12} = (\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2)$.

Эффективный гамильтониан антисимметричного обмена в приближении сильного кристаллического поля кубической симметрии для магнитных катионов может быть получен как результат второго приближения ТВ с учетом спин-орбитального взаимодействия V_{SO} в форме (11.18) и обобщенного гамильтониана обменного взаимодействия в форме (11.32). При этом для ионов S -типа с конфигурациями $t_{2g}^3, t_{2g}^3 e_g^2, t_{2g}^6 e_g^2$ и термами основного состояния $^4A_{2g}, ^6A_{1g}, ^3A_{2g}$ соответственно, вектор Дзялошинского имеет стандартный вид (8.35), где

$$d_{12} = X_1 Y_2 + X_2 Y_1, \quad (8.38)$$

а факторы X и Y отражают обменно-релятивистскую структуру второго приближения ТВ и детали электронных конфигураций S -ионов. Так, для обменных факторов X с учетом основного вклада кинетического обмена

$$X_i = \frac{(g_{e_g}^{(i)} - 1)}{2U} t_{\pi\sigma} (t_{ss} + t_{\sigma\sigma} \cos\theta) - \frac{(g_{t_{2g}}^{(i)} - 1)}{3U} t_{\pi\pi} t_{\sigma\pi} \cos\theta, \quad (8.39)$$

где $g_{e_g}^{(i)}, g_{t_{2g}}^{(i)}$ – эффективные g -факторы для e_g, t_{2g} подболочек соответственно, $t_{\sigma\sigma} > t_{\pi\sigma} > t_{\pi\pi} > t_{ss}$ – положительно определенные интегралы $d-d$ переноса, U – средняя энергия переноса.

Безразмерные факторы Y определяются отношениями параметров спин-орбитального взаимодействия к энергиям возбуждения

$$Y_i = \sum_{S\Gamma} (-1)^{2S+1} \langle S_i \| S \| S_i \rangle^{-1} \left\{ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ S_i & S_i & S \end{array} \right\} \frac{e_g \| \xi \| t_{2g}}{\Delta E_{S\Gamma}} \times \\ \times W_{S_i \Gamma_i; S\Gamma}^{(1T_1)}(e_g t_{2g}) \left(W_{S\Gamma; S_i \Gamma_i}^{(1T_1)}(e_g t_{2g}) - W_{S\Gamma; S_i \Gamma_i}^{(1T_1)}(t_{2g} e_g) \right), \quad (8.40)$$

где суммирование распространяется на все термы $^{2S+1}\Gamma$, примешиваемые спин-орбитальным взаимодействием к основному $^{2S_i+1}\Gamma_i$ -терму ($\Gamma_i = A_{1,2}$, $\Gamma = \Gamma_i \times T_1 = T_{1,2}$). Факторы X и Y представлены в табл. 8.1, где ξ_{3d} – константа спин-орбитальной связи, $\Delta E_{2S+1\Gamma}$ – энергия кристаллического терма $^{2S+1}\Gamma$. Знаки факторов X и Y в табл. 8.1 предсказываются для относительно больших углов сверхобменной связи $|\cos\theta_{12}| > t_{ss}/t_{\sigma\sigma}$, типичных для многих магнетиков типа окислов, фторидов и т. д. и соотношения $\Delta E_{4T_{1g}}(41) < \Delta E_{4T_{1g}}(32)$, типичного для высокоспиновой конфигурации $3d^5$.

Теоретические предсказания знака вектора Дзялошинского для $3d$ -ионов S -типа с локальной кубической симметрией («правила знаков») представлены в табл. 8.2. Знаки для пар d^3-d^3 , d^5-d^5 и d^3-d^8 оказываются одинаковыми, но противоположными знакам для пар d^3-d^5 и d^8-d^8 . Эти соотношения позволили предсказать, а затем и обнаружить новый *слабоферромагнитный* тип магнитного упорядочения и новый класс магнетиков с неколлинеарной структурой – *слабых ферромагнетиков* на основе твердых растворов типа $\text{RFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{VO}_3$, $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{CO}_3$ и других систем с конкурирующими знаками вектора Дзялошинского для различных магнитных катионов. В этих материалах обнаружено явление компенсации и смены знака спонтанной намагниченности, а также эффект обменного «смещения» петель гистерезиса (*exchange bias effect*). Экспериментально знак вектора Дзялошинского в слабых ферромагнетиках типа оксидов, фторидов может быть определен методом ЯМР на ядрах лигандов, например, в FeF_3 $d_{\text{FeFe}} > 0$ в соответствии с предсказаниями теории.

Таблица 8.1. Выражения для факторов X и Y , определяющих величину и знак вектора Дзюлопинского для пар $3d$ -ионов S -типа с локальной кубической симметрией. Знаки для X_i соответствуют углам связи $\theta > \theta_{cr}$

Основное состояние	X	Знак	Y	Знак	Возб. состояние
$3d^8(t_{2g}^3)^4 A_{2g}$ V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	$-\frac{1}{3U} t_{\pi\pi} t_{\sigma\pi} \cos\theta$	+	$\frac{2\xi_{3d}}{3\sqrt{3}} (\frac{1}{\Delta E_4 T_{2g}} + \frac{2}{\Delta E_2 T_{2g}})$	+	$t_{2g}^2 e_g^1$
$3d^5(t_{2g}^3 e_g^2)^6 A_{1g}$ Mn^{2+}, Fe^{3+}	$-\frac{1}{5U} (t_{\pi\pi} t_{\sigma\pi} \cos\theta - t_{\pi\sigma} (t_{ss} + t_{\sigma\sigma} \cos\theta))$	-	$-\frac{6\xi_{3d}}{5\sqrt{3}} (\frac{1}{\Delta E_4 T_{1g}(41)} - \frac{1}{\Delta E_4 T_{1g}(23)})$	-	$t_{2g}^4 e_g^1, t_{2g}^2 e_g^3$
$3d^8(t_{2g}^6 e_g^2)^3 A_{2g}$ Ni^{2+}, Cu^+	$\frac{1}{2U} t_{\pi\sigma} (t_{ss} + t_{\sigma\sigma} \cos\theta)$	-	$\frac{3\xi_{3d}}{2\sqrt{3}} (\frac{1}{\Delta E_3 T_{2g}} + \frac{1}{\Delta E_1 T_{2g}})$	+	$t_{2g}^5 e_g^3$

Таблица 8.2. Теоретически предсказываемые знаки вектора Дзялошинского в обменно-связанных парах ионов S -типа с конфигурацией d^3 , d^5 , d^8 при одинаковой геометрии сверхобменной связи $\theta > \theta_{cr}$ и «нормальном» соотношении параметров ковалентности: $\lambda_\sigma > \lambda_\pi > \lambda_s$

$3d^n$	$3d^3(t_{2g}^3)$	$3d^5(t_{2g}^3e_g^2)$	$3d^8(t_{2g}^6e_g^2)$
$3d^3(t_{2g}^3)$	+	−	+
$3d^5(t_{2g}^3e_g^2)$	−	+	+
$3d^8(t_{2g}^6e_g^2)$	+	+	−

8.4. Взаимодействия *спин – чужая орбита*

Обменно-релятивистские эффекты второго приближения теории возмущений с участием обменного взаимодействия в форме обобщенного гамильтониана (11.32) и обычного спин-орбитального взаимодействия приводят к появлению нового типа эффективных спин-орбитальных взаимодействий – взаимодействию *спин – чужая орбита* (*spin – other – orbit*) \hat{V}_{SoO} , актуального для основных или возбужденных состояний с незамороженным орбитальным моментом типа T_1 -, T_2 -состояний d -ионов в высокосимметричном окружении. Билинейная часть \hat{V}_{SoO} для взаимодействия таких состояний с окружающими ионами S -типа включает изотропный и анизотропный симметричные вклады, а также анизотропный антисимметричный вклад – спин-орбитальный аналог взаимодействия Дзялошинского – Мория:

$$\hat{V}_{SoO} = \sum_{m>n} \lambda_{mn}^{(0)} (\mathbf{L}_m \cdot \mathbf{S}_n) + \sum_{m>n} (\lambda_{mn} \cdot [\mathbf{L}_m \times \mathbf{S}_n]) +$$

$$+ \sum_{m>n} (\mathbf{L}_m \overset{\leftrightarrow}{\lambda}_{mn} \mathbf{S}_n). \quad (8.41)$$

Интересно, что вклад в билинейное взаимодействие \hat{V}_{SoO} вносит как спин-зависимый обмен (слагаемое с $a=1$ в обобщенном гамильтониане обмена (11.32), так и спин-независимый, чисто орбитальный обмен (слагаемое с $a=0$ в гамильтониане (11.32)). Однако спин-зависимый обмен приводит к появлению дополнительных нелинейных, квадратичных по спину слагаемых, вклад которых может быть учтен формальной заменой линейного спинового оператора \mathbf{S}_n в (8.41) на нелинейный оператор \mathbf{S}_{mn} :

$$\begin{aligned} \hat{S}_q(mn) &= \hat{S}_q(n) + \gamma \left[\hat{V}^2(S(m)) \times S^1(n) \right]_q^1 = \\ &= \hat{S}_q(n) + \gamma \sum_{q_1, q_2} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ q_1 & q_2 & q \end{bmatrix} \hat{V}_{q_1}^2(S(m)) S_{q_2}(n), \end{aligned} \quad (8.42)$$

где $V_q^2(S)$ – спиновый неприводимый тензорный оператор ранга 2. В частности,

$$\hat{V}_0^2(S) = 2 \left[\frac{(2S-2)!}{(2S+3)!} \right]^{1/2} \left(3\hat{S}_z^2 - S(S+1) \right). \quad (8.43)$$

Коэффициент γ в (8.42) рассчитывается для конкретных термов.

Изотропная часть V_{so}^{ex} в общем случае может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} V_{so}^{ex} &= \sum_{mn} \lambda(mn) (\mathbf{L}(m) \cdot \mathbf{S}(n)) + \\ &+ \sum_{m \neq n} \lambda'(mn) (\mathbf{L}(m) \cdot \mathbf{S}(m)) (\mathbf{S}(m) \cdot \mathbf{S}(n)). \end{aligned} \quad (8.44)$$

Аналогично вектору Дзялошинского, для оценки параметров взаимодействия *спин – чуждая орбита* можно воспользоваться простым соотношением

$$\lambda(mn) \approx \frac{\lambda' I'}{\Delta E_{ST}}, \quad (8.45)$$

где λ' и I' – константа спин-орбиты для T_1 -, T_2 -состояний и параметр недиагонального обмена, ΔE_{ST} – некоторая энергия возбуждения. Простые оценки показывают, что благодаря \hat{V}_{SoO} эффективные магнитные поля, действующие на орбитальные T_1 -, T_2 -состояния, например ионов Fe^{3+} в ферритах, могут достигать величин порядка 10 Т и более.

8.5. Обменно-релятивистская спиновая анизотропия

Изучение природы и особенностей спиновой анизотропии в системах с $3d$ -ионами является одной из старых классических задач магнетизма (проблема магнитной анизотропии) и радиоспектроскопии (проблема спин-гамильтониана). К сожалению, и сегодня она далека от завершения. Простым классическим механизмом двухионной анизотропии является магнитодипольное взаимодействие

$$V_{md} = g^2 \mu_B^2 \sum_{m < n} \left\{ \frac{(\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n)}{R_{mn}^3} - 3 \frac{(\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{R}_m)(\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{R}_n)}{R_{mn}^5} \right\}, \quad (8.46)$$

однако в большинстве магнетиков типа окислов $3d$ -элементов этот механизм не может объяснить экспериментально наблюдаемых величины и температурной зависимости магнитной анизотропии.

Наиболее сложной для анализа и поэтому наименее изученной является двухионная спиновая анизотропия обменно-релятивистского происхождения – эффект третьего порядка теории возмущения, линейный по обменному взаимодействию ионов 1 и 2 и квадратичный по спин-орбитальному взаимодействию для ионов 1(2). Схематически соответствующий оператор имеет вид

$$V_{an}(1, 2) \sim \frac{V_{so}(1)V_{ex}(12)V_{so}(2)}{\Delta E^2} + \frac{V_{so}(1)V_{so}(2)V_{ex}(12)}{\Delta E^2} + \\ + \frac{V_{so}(1)V_{ex}(12)V_{so}(1)}{\Delta E^2} + \frac{V_{so}(1)V_{so}(1)V_{ex}(12)}{\Delta E^2} \quad (8.47)$$

плюс слагаемые, отличающиеся эрмитовым сопряжением и заменой 1 – 2.

Ниже, согласно (8.47), будем говорить о вкладах четырех типов I–IV соответственно слагаемым в (8.47). Для ионов 1 и 2 со спинами $S_1 = S_2 = 1/2$ и орбитально невырожденными основными состояниями эффективный спин-гамильтониан (8.47) сводится к простому виду:

$$V_{an}(1, 2) = \sum_{i,j} K_{ij}(1, 2) S_{1i} S_{2j} \quad (8.48)$$

с бесшпуровым симметричным тензором K_{ij} констант анизотропии. Спиновая анизотропия вида (8.48), рассматриваемая еще Ван-Флеком в 1937 г., получила название квазидипольной, или обменной, анизотропии (анизотропного обмена). Для простейшего случая $S_1 = S_2 = 1/2$ она детально рассматривалась в работах Мория и Йосиды.

Исторически сложилась ситуация, когда оператор (8.48) без какого-либо строгого обоснования стал использоваться и в общем случае для любых ионов и значений их спинов. Достаточно простая температурная зависимость соответствующего вклада в эффективную кон-

станту анизотропии $\Delta K(T) \sim B_S^2(T) \sim m^2(T)$ (для одинаковых спинов) во многих работах, включая и фундаментальные работы по широко известным системам типа Cr_2O_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, рассматривалась как «визитная карточка» двухионной анизотропии дипольного и обменнорелятивистского происхождения и широко использовалась для разделения и количественной оценки вкладов различных механизмов анизотропии.

Численные величины параметров обменнорелятивистской анизотропии существенно зависят от характера основного орбитального состояния обменно-связанных $3d$ -ионов. Так, для ионов с основными T_1 -, T_2 -термами энергетические знаменатели в (8.48) будут определяться, как правило, небольшим расщеплением термов в низкосимметричном кристаллическом поле, что в результате будет приводить к большим эффектам, чем для ионов с основными A_1 -, A_2 -, E -термами. Во всех случаях наиболее пригодным для полуколичественных оценок представляется соотношение типа

$$K_{an} \sim \eta \frac{\zeta_{3d}^2 I}{\Delta E^2},$$

где ζ_{3d} – одноэлектронная константа спин-орбитальной связи, I – обменный интеграл, ΔE – энергия низшего из энергетических уровней $3d$ -иона, примешиваемых к основному спин-орбитальным взаимодействием. Коэффициент η , учитывающий, в частности, и большое число различных вкладов третьего порядка теории возмущений, может достигать относительно больших величин $\eta \sim 10$. Использование для оценок соотношения Мория

$$K_{an} \sim \left(\frac{\Delta g}{g} \right)^2 I$$

(Δg – отклонение g -фактора от чисто спинового значения) может приводить к качественно неправильным вы-

водам, поскольку величина Δg прямо зависит от параметров локального низкосимметричного КП и обращается в нуль в случае кубической симметрии, тогда как константа обменной анизотропии в паре ионов отлична от нуля и в высокосимметричном КП. Его неоправданно широкое использование привело, в частности, к выводу о пренебрежимо малом обменно-релятивистском вкладе в анизотропию пар $3d$ -ионов S -типа (ионы с орбитально невырожденным основным состоянием A_1, A_2 (Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , ...)), представляющих наибольший практический интерес для магнитодиэлектриков. Однако строгий анализ V_{an} приводит к радикальному пересмотру многих исторически сложившихся представлений о спин-операторной структуре обменно-релятивистской анизотропии, численной величине и температурной зависимости соответствующего вклада в константы анизотропии.

Не выписывая громоздких общих выражений для эффективного оператора обменно-релятивистской анизотропии, появляющейся в третьем порядке теории возмущений, остановимся на анализе спин-операторной структуры, рассматривая комбинации произведений спиновых операторов, соответствующих четырем принципиально различающимся вкладам I–IV теории возмущений. С помощью известных соотношений теории момента количества движения (НТО) они могут быть преобразованы в тензорные произведения. Для ионов 1 и 2 с орбитально невырожденными основными состояниями (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , ...) эффективный спиновый оператор V_{an} будет иметь общий вид

$$\hat{V}_{an} = \sum_{k_1 k_2} \left(P^2(1k_1, 2k_2) \cdot [\hat{V}^{k_1}(S_1) \times \hat{V}^{k_2}(S_2)]^2 \right), \quad (8.49)$$

где $P^2_q(1k_1, 2k_2)$ – тензорные константы. Наряду с известным традиционным квазидипольным слагаемым

$k_1 = k_2 = 1$ в V_{an} содержится ряд новых «недипольных» слагаемых с $k_1 k_2 = 20(02), 22$ (механизмы I, II), а также $k_1 k_2 = 13(31)$ (механизмы III, IV). Интересно, что бесспиновый, чисто орбитальный обмен (слагаемое с $a = 0$ в (11.32)) также дает в общем случае вклад в V_{an} – в слагаемое с $k_1 = k_2 = 1$ (механизмы I, II) и с $k_1 = 2, k_2 = 0$ или $k_1 = 0, k_2 = 2$ (механизмы III, IV).

Приближение молекулярного поля в магнетиках позволяет простейшим образом перейти от \hat{V}_{an} к энергии анизотропии. При этом

$$\langle V_q^k(S) \rangle_T = \langle V_0^k(S) \rangle_T C_q^k(\mathbf{S}),$$

$$\langle V_q^k \rangle = \langle V_q^k \rangle_0 \rho_k(T), \quad (8.50)$$

где C_q^k – сферическая тензорная гармоника, $\langle V_q^k \rangle$ – термодинамическое среднее, причем $\langle V_0^k \rangle_0 = \begin{pmatrix} S & k & S \\ -S & 0 & S \end{pmatrix}$, а $\rho_k(T)$ – характерный температурный фактор, определяющий температурную зависимость средних для тензоров k -ранга:

$$\rho_0 = 1; \quad \rho_1 = B_S(T) = \frac{\langle S_z \rangle}{S}; \quad \rho_2 = \frac{\langle 3S_z^2 - S(S+1) \rangle}{S(2S-1)};$$

$$\rho_3 = -\frac{[3S(S+1) - 1] \langle S_z \rangle + S \langle S_z^3 \rangle}{S(S-1)(2S-1)}; \quad \rho_k(T=0) = 1. \quad (8.51)$$

С учетом (8.49) и (8.50) представим E_{an} как

$$E_{an} = \sum_{1,2} \sum_{k_1 k_2} \langle V_0^{k_1} \rangle_0 \langle V_0^{k_2} \rangle_0 \rho_{k_1} \rho_{k_2} \times$$

$$\times \left(P^2(1k_1, 2k_2) \cdot [C^{k_1}(\mathbf{S}_1) \times C^{k_2}(\mathbf{S}_2)]^2 \right). \quad (8.52)$$

В коллинеарных или слабо неколлинеарных магнетиках, переходя от спинов \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 к базисным векторам магнитной структуры, выделяя главный вектор, например, вектор антиферромагнетизма в двухподрешеточных антиферромагнетиках и делая замену

$$[C^{k_1}(\mathbf{S}_1) \times C^{k_2}(\mathbf{S}_2)]_q^2 = \pm \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} C_q^2(\mathbf{I}) \quad (8.53)$$

(знак « $-$ » выбирается в случае, если ионы 1 и 2 относятся к различным подрешеткам при нечетных $k_1(k_2)$, в остальных случаях выбирается знак « $+$ »), получим вместо (8.52) эффективную энергию анизотропии вида

$$E_{an} = (P^2 \cdot C^2(\mathbf{I})) = \frac{1}{2} P_0^2 (3l_z^2 - 1) + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \Re P_2^2 (l_x^2 - l_y^2) + \dots \quad (8.54)$$

Для тензора констант эффективной магнитной анизотропии имеем

$$P_q^2 = \sum_{1,2} \sum_{k_1 k_2} \pm P_q^2(k_1 k_2) \langle V_0^{k_1} \rangle_0 \langle V_0^{k_2} \rangle_0 \rho_{k_1} \rho_{k_2} \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (8.55)$$

Известная зависимость величин $P_q^2(k_1 k_2)$ от спиновых квантовых чисел в основном и возбужденных состояниях ионов пары позволяет существенно уменьшить число различных параметров в выражении для констант P_q^2 и в каждом конкретном случае определенной пары ионов установить относительную величину традиционного квазидипольного ($k_1 = k_2 = 1$) и нетривиальных тензорных ($k_1, k_2 = 20, 02, 22, 13, 31$) вкладов в константу эффективной магнитной анизотропии второго порядка.

Во всех случаях для магнетиков с эквивалентными спинами температурная зависимость эффективных констант

обменно-релятивистской анизотропии второго порядка в наиболее общем виде может быть представлена как

$$K(T) = K(0)\rho_1^2 + K_{20}(\rho_2 - \rho_1^2) + K_{22}(\rho_2^2 - \rho_1^2) + K_{13}(\rho_1\rho_3 - \rho_1^2), \quad (8.56)$$

где для удобства введены разности $(\rho_2 - \rho_1^2)$, ... которые обращаются в нуль как при $T=0$, так и при $T=T_N(T_C)$. Константа K_{11} обычной квазидипольной анизотропии определяется при этом соотношением

$$K_{11} = K(0) - K_{20} - K_{22} - K_{13}.$$

Индексы mn у констант K_{mn} указывают на ранг спиновых операторов в эффективном спин-гамильтониане анизотропии, причем для одинаковых спинов $K_{20} = K_{02}$, $K_{31} = K_{13}$. Учет магнитодипольной и одноионной анизотропии второго порядка приведет лишь к перенормировке констант $K(0)$ и K_{20} соответственно, так что формула (8.56) является универсальной четырехпараметрической формулой для температурной зависимости эффективной константы магнитной анизотропии второго порядка для ионов S -типа.

Для иллюстрации на рис. 8.3 представлены результаты обработки температурной зависимости эффективных констант анизотропии в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 ¹⁵ как в рамках традиционной модели, так и с учетом новых «недипольных» вкладов.

¹⁵ Александров К. С., Безматерных Л. Н., Козлов Г. В., Лебедев С. П., Мухин А. А., Прохоров А. С. Аномалии высокочастотной магнитной проницаемости гематита при фазовом переходе Морины // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 1042–1049; Foner S. High-Field Antiferromagnetic Resonance in Cr_2O_3 // Phys. Rev. 1963. Vol. 130. P. 183.

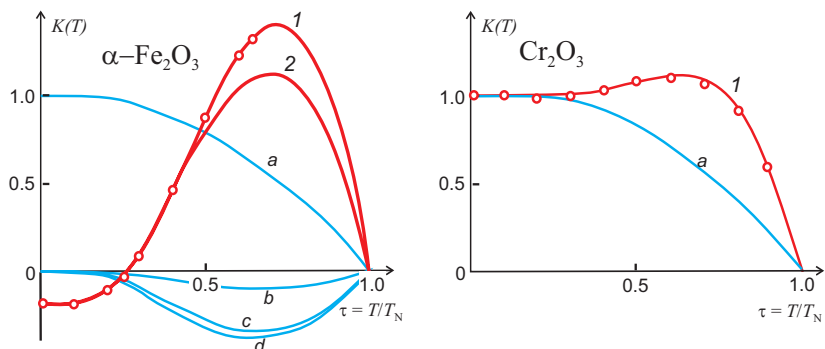


Рис. 8.3. Температурная зависимость эффективных констант анизотропии в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (слева) и Cr_2O_3 (справа). Кружки – экспериментальные данные. Кривые 1 представляют результат подгонки с помощью четырехпараметрической формулы (8.56), кривая 2 для гематита показывает результат подгонки при учете только традиционных вкладов одноионной и квазидипольной анизотропии. Кривые a , b , c и d – температурные зависимости квазидипольного вклада (a) и «не-дипольных» факторов ($\rho_2 - \rho_1^2$), $(\rho_2^2 - \rho_1^2)$ и $(\rho_1\rho_3 - \rho_1^2)$ соответственно

8.6. Магнитоупругие взаимодействия

В общем случае под магнитоупругой энергией понимают часть энергии кристалла, описывающую связь магнитной (спиновой) подсистемы кристалла с кристаллической решеткой и зависящую как от макроскопической деформации и скрытых смещений подрешеток, так и от параметров магнитного (спинового) порядка – намагниченности, векторов антиферромагнетизма и других базисных векторов структуры. Магнитоупругие взаимодействия проявляются, например, в изменении размеров и формы образца при изменении магнитного состояния (магнитострикции), а также в изменении магнитного состояния при деформации образца. Природа магнитоупругих взаимодействий связана с зависимостью параметров обменных взаимодей-

ствий, магнитной анизотропии от кристаллографических параметров – межатомных расстояний и углов связи. Магнитоупругую энергию антиферромагнетика можно представить как

$$\Phi_{me} = \Lambda_{ijkl}^0 \epsilon_{ij} G_k G_l + \Pi_{kl}^n(\Gamma_\nu) u_n(\Gamma_\nu) G_k G_l, \quad (8.57)$$

где G_k, G_l – компоненты вектора антиферромагнетизма, ϵ_{ij} – тензор макроскопических деформаций, $u_n(\Gamma_\nu)$ – компоненты симметризованного вектора скрытых смещений подрешеток Бравэ, не приводящих к макроскопической деформации кристалла, $\Lambda_{ijkl}^0, \Pi_{kl}^n(\Gamma_\nu)$ – тензоры магнитоупругих констант. Упругая энергия кристалла имеет стандартный вид

$$\begin{aligned} \Phi_e = & \frac{1}{2} C_{ijkl}^0 \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} + C_{ij}^m(\Gamma_\nu) u_n(\Gamma_\nu) \epsilon_{ij} + \\ & + \frac{1}{2} C^{mm}(\Gamma_\nu) u_n(\Gamma_\nu) u_m(\Gamma_\nu). \end{aligned} \quad (8.58)$$

Равновесные значения макроскопических деформаций и смещений подрешеток находятся минимизацией упругой и магнитоупругой энергий.

Рассмотренная выше деформационная модель спиновой анизотропии представляет простейший пример микроскопического механизма формирования магнитоупругой энергии. Действительно, рассматривая вместо деформаций октаэдра в выражении (4.65) для энергии одноионной спиновой анизотропии макроскопические деформации кристалла, мы приходим к магнитоупругой энергии

$$\begin{aligned} E_{me} = & \Lambda_E (\epsilon_{11} \alpha_1^2 + \epsilon_{22} \alpha_2^2 + \\ & + \epsilon_{33} \alpha_3^2) + \Lambda_{T_2} (\epsilon_{23} \alpha_2 \alpha_3 + \epsilon_{13} \alpha_1 \alpha_3 + \epsilon_{12} \alpha_1 \alpha_2), \end{aligned} \quad (8.59)$$

где α_i – направляющие косинусы вектора \mathbf{S} в локальной системе кубических осей, а параметры $\Lambda_E = \sqrt{\frac{3}{2}} \tilde{K}_E$ и $\Lambda_{T_2} = \sqrt{6} \tilde{K}_{T_2}$ являются магнитоупругими константами.

8.7. Магнитоэлектрические взаимодействия

В низкосимметричных кристаллах ионы, находящиеся в нецентросимметричной позиции, испытывают влияние электрического поля, создаваемого окружающими ионами и электронами. Электрическое поле приводит к электрической поляризации иона, которую в простейшем случае можно представить как результат относительно-го смещения положительно заряженного атомного остова и отрицательно заряженной валентной оболочки, или *ионного* и *электронного* вкладов соответственно. Очевидно, что результирующая поляризация решетки представляет собой результат самосогласованного мультиполь-мультипольного взаимодействия с участием не только диполей, но и зарядов и квадрупольных моментов. Одним из наиболее простых и физически прозрачных подходов к решению этой сложной задачи является использование оболочечной модели.

Начиная с пионерских работ Астрова и Дзялошинского особый интерес вызывают мультиферроики – системы с сосуществованием электрической поляризации и магнитного порядка. Сегодня известны десятки таких систем, включая Cr_2O_3 , RMnO_3 , RMn_2O_5 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, MnWO_4 , ... Несмотря на активные экспериментальные и теоретические исследования, сегодня нет единого мнения о природе магнитоэлектрического эффекта в этих соединениях. Рассматриваются три основных типа спиновой зависимости поляризации мультиферроиков:

$$\mathbf{P}^s = \sum_{mn} \Pi_{mn}^s (\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n), \quad (8.60)$$

$$\mathbf{P}^{aa} = \sum_{mn} \overset{\leftrightarrow}{\Pi}_{mn} [\mathbf{S}_m \times \mathbf{S}_n], \quad (8.61)$$

$$P_{\gamma}^{sa} = -\frac{1}{2} \sum_{mn} R_{\alpha\beta\gamma}(mn) \{S_{m\beta}, S_{n\gamma}\}, \quad (8.62)$$

так или иначе связанных с нерелятивистским изотропным обменом, релятивистским анизотропным антисимметричным и симметричным взаимодействиями соответственно. Ниже мы кратко рассмотрим несколько микроскопических механизмов, определяющих соответствующие вклады.

Простейший механизм ионного вклада в магнитоэлектрический эффект, являющийся прямым аналогом магнитострикции, связан с зависимостью спиновых взаимодействий, прежде всего обменного взаимодействия, от структурных факторов типа расстояний катион – анион и углов сверхобменной связи. Появление спин-зависимого смещения ионов можно проиллюстрировать на простом примере обменно-связанной пары с учетом упругой энергии. Разложение обменной и упругой энергии по смещениям имеет вид

$$E = \frac{dI(R)}{dR} (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) dR + \frac{1}{2} K (dR)^2, \quad (8.63)$$

что в минимуме дает

$$dR = -\frac{1}{K} \frac{dI(R)}{dR} (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2). \quad (8.64)$$

Для оценки производной обменного интеграла можно использовать эмпирический закон Блоха: $\frac{d \ln I(R)}{d \ln R} \approx -10$. Появление обменно-индуцированного электронного вклада в локальную электрическую поляризацию также проиллюстрируем на простом примере отдельного электрона, локализованного в центросимметричной позиции и находящегося в основном четном состоянии Ψ_g . Обменное взаимодействие со спиновым окружением может нарушить

четность, приводя к примешиванию к основному состоянию возбужденных нечетных состояний и, таким образом, индуцируя электрический дипольный момент

$$\mathbf{P} = 2c_{gu}\langle g|\mathbf{er}|u\rangle = \sum_n \mathbf{P}_n(\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_n), \quad (8.65)$$

где

$$\mathbf{P}_n = 2I_{gu}(\mathbf{R}_n) \frac{\langle g|\mathbf{er}|u\rangle}{\Delta_{ug}}, \quad (8.66)$$

а $\Delta_{ug} = \epsilon_u - \epsilon_g$, $I_{gu}(\mathbf{R}_n)$ – недиагональный обменный параметр.

Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования электрополевого эффекта в ЭПР могут быть использованы для прямой оценки одноионного вклада типа (8.62) в магнитоэлектрический эффект. Действительно, в теории электрополевого эффекта спин-зависимый электрический дипольный момент иона записывается как

$$d_i = -\frac{1}{2}R_{ijk}\{S_j, S_k\}, \quad (8.67)$$

причем для компонент тензора R_{ijk} имеются многочисленные экспериментальные данные. Так, для оценки одноионного вклада в магнитоэлектрический эффект мультиферроика MnWO_4 можно использовать данные для иона Mn^{2+} в изоструктурном CaWO_4 . С учетом нормировки на объем элементарной ячейки MnWO_4 ($V_c = 138 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$): $|R_{123}| \approx 1.8$, $|R_{113}| \approx 1.5$, $|R_{311}| \approx 0.3$, $|R_{312}| \approx 5.0 \text{ } \mu\text{C/m}^2$ ($R_{223} = R_{113}$, $R_{213} = R_{123}$). Интересно, что для SrWO_4 эти параметры в среднем в два раза больше. С учетом двух ионов Mn^{2+} в элементарной ячейке и большой величины (≤ 6) спинового фактора в (8.67) мы приходим к выводу о существенном, если не определяющем, вкладе одноионного механизма в электрическую поляризацию

MnWO_4 ($P_b \sim 50 \mu\text{C}/\text{m}^2$). В большинстве мультиферроиков магнитные катионы связаны сверхобменным взаимодействием через промежуточные анионы (см. рис. 8.2).

Нерелятивистский изотропный вклад в электрическую поляризацию трехцентровой системы $\text{M}_1\text{--O--M}_2$, или обменно-дипольный момент, имеет стандартный вид

$$\mathbf{P}_{12}^s = \Pi_{12}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2), \quad (8.68)$$

где вектор Π_{12} может быть представлен в виде суммы «продольного» и «поперечного» вкладов

$$\Pi_{12} = p_{\parallel} \mathbf{R}_{12} + p_{\perp} \boldsymbol{\rho}_{12}, \quad (8.69)$$

причем p_{\parallel} отлично от нуля только для существенно неэквивалентных позиций ионов M_1 и M_2 , с отсутствием центра инверсии даже в случае коллинеарной геометрии связи $\text{M}_1\text{--O--M}_2$.

Релятивистский антисимметричный вклад в электрическую поляризацию трехцентровой системы $\text{M}_1\text{--O--M}_2$, или обменно-релятивистский дипольный момент

$$\hat{\mathbf{P}}_{12}^a = \overset{\leftrightarrow}{\Pi}[\hat{\mathbf{S}}_1 \times \hat{\mathbf{S}}_2], \quad (8.70)$$

можно рассчитать в рамках теории возмущений с учетом антисимметричного обмена Дзялошинского – Мория

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{P}}_{12} &= -\frac{1}{J_{12}} \Pi_{12} \left(\mathbf{D}_{12} \cdot [\hat{\mathbf{S}}_1 \times \hat{\mathbf{S}}_2] \right) = \\ &= -\frac{d_{12}(\theta)}{2l^2 J_{12}} (p_{\parallel} \mathbf{R}_{12} + p_{\perp} \boldsymbol{\rho}_{12}) \left([\mathbf{R}_{12} \times \boldsymbol{\rho}_{12}] \cdot [\hat{\mathbf{S}}_1 \times \hat{\mathbf{S}}_2] \right). \end{aligned} \quad (8.71)$$

Таким образом, обменно-релятивистский дипольный момент также может быть представлен в виде суммы взаимно ортогональных «продольного» и «поперечного» вкладов. Отметим, что спиновый фактор, или *спиновый ток* $[\hat{\mathbf{S}}_1 \times \hat{\mathbf{S}}_2]$, всего лишь модулирует численную величину, но не направление обменно-релятивистского дипольного момента.

Глава 9

Оптическая и магнитооптическая спектроскопия

Различные оптические методы, изучающие линейное оптическое поглощение и люминесценцию, нелинейные оптические эффекты, оптическую и магнитооптическую анизотропию, являются важнейшими методами исследования электронной структуры и энергетического спектра атомов, атомно-молекулярных систем и кристаллов. В основе этих методов лежит понятие различных электромагнитных переходов: электро- и магнитодипольных, электроквадрупольных, разрешенных и запрещенных, внутри- и межконфигурационных, переходов с переносом заряда. Соединения на основе переходных элементов группы железа и редких земель характеризуются богатым оптическим спектром, включающим как узкие ($\leq 0.1 \text{ cm}^{-1}$), так и очень широкие ($\geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$) полосы поглощения, соответствующие силам осциллятора от $\leq 10^{-8}$ до $\sim 10^{-1}$.

9.1. Внутриконфигурационные переходы в атомах

Вероятность электромагнитного перехода $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ может быть представлена как

$$P_{if} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \rho(\omega) |W_{if}|^2,$$

где

$$W_{if}(ed) = \langle i | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{D}) | f \rangle,$$

$$W_{if}(md) = \langle i | (\mathbf{e} \cdot [\mathbf{n} \times \mathbf{M}]) | f \rangle ,$$

$$W_{if}(eq) = \frac{\omega}{c} \langle i | (\mathbf{e} \mathbf{Q} \mathbf{n}) | f \rangle ,$$

где $\rho(\omega)$ – спектральная плотность электромагнитного излучения, $\mathbf{D} = -e \sum_j^N \mathbf{r}_j$, $\mathbf{M} = -\frac{e\hbar}{2mc}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$, $Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}e \sum_j^N r_{j\alpha}r_{j\beta}$ – операторы электрического дипольного, магнитного дипольного и электрического квадрупольного моментов соответственно, \mathbf{e} и \mathbf{n} – единичные векторы поляризации и распространения соответственно.

В отличие от магнитодипольных и электроквадрупольных переходов внутриконфигурационные электродипольные d - d - или f - f -переходы запрещены правилом Лапорта в силу одинаковой четности начального и конечного состояний. Однако этот запрет может сниматься при учете статического и/или динамического нечетного кристаллического поля, приводящего, например, к смешиванию конфигураций $3d^N$ и $3d^{N-1}4p$, $4f^N$ и $4f^{N-1}5d$. На рис. 9.1 для иллюстрации представлен спектр поглощения ионов Cr^{3+} в корунде Al_2O_3 (рубин). Основные полосы поглощения при 0.41 мкм и 0.56 мкм связаны с внутриконфигурационными d - d -переходами (*crystal-field transitions*) ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ соответственно. Обратим внимание на малые величины коэффициента поглощения, что связано еще и с малой (обычно $\ll 1\%$) концентрацией ионов хрома в рубине.

В дополнение к запрету по четности внутриконфигурационные электродипольные переходы запрещены еще и правилом отбора по спину, запрещающим *интеркомбинационные* переходы между состояниями с различным полным спином. Снятие запрета по спину осуществляется путем смешивания состояний с различной спиновой мультиплетностью за счет спин-орбитального взаимодействия.

При заданных адиабатических потенциалах вероят-

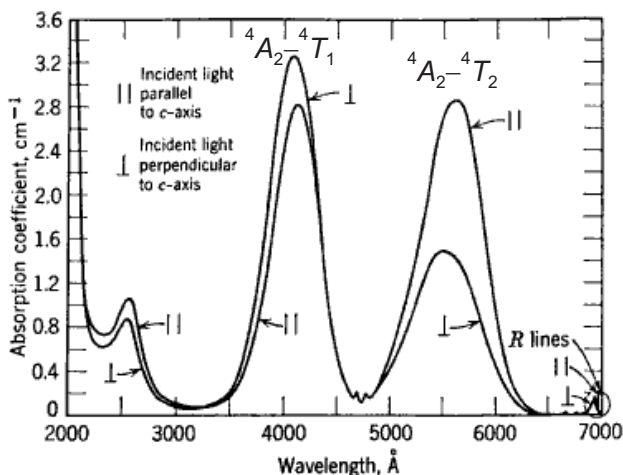


Рис. 9.1. Спектр поглощения ионов Cr^{3+} в рубине

ность оптического перехода определяется принципом Франка – Кондона: оптический переход с изменением электронного состояния осуществляется настолько быстро, что ядра не успевают сместиться и изменить своих импульсов. Поэтому на энергетической диаграмме $E_n(Q)$, где Q – конфигурационная координата, электронные переходы изображаются вертикальными стрелками. В возбужденном состоянии система находится в течение характерного времени электрон-фононного взаимодействия $\tau \sim 10^{-11} - 10^{-10}$, достаточном для установления равновесной конфигурации. При этом избыток колебательной энергии, который приобретает центр при возбуждении, передается кристаллической решетке путем возбуждения в ней фононов.

Чисто электронный переход, т. е. переход, при котором колебательное состояние решетки не меняется, дает достаточно узкую бесфононную или нуль-фононную линию. Длины волн центров отдельных нуль-фононных линий не совпадают друг с другом из-за неравенства энергии

колебательных квантов с разными колебательными квантовыми числами в основном и возбужденном электронном состояниях.

В общем случае переходы между энергетическими уровнями центров люминесценции и поглощения в твердых телах являются электронно-колебательными. В спектрах излучения и поглощения кристаллов вместо узких одиночных линий, характерных для свободных атомов и молекул, наблюдаются относительно широкие бесструктурные или слабоструктурированные полосы. Их ширина определяется разностью равновесных расстояний катион – лиганд в основном и возбужденном состояниях, которая, в свою очередь, зависит от орбитальной электронной конфигурации в основном и возбужденном состояниях. Электронные переходы без изменения орбитальной электронной конфигурации дают относительно узкие линии шириной $10\text{--}100\text{ см}^{-1}$. К таким переходам относятся все $f\text{--}f$ -переходы и интеркомбинационные ($\Delta S \neq 0$) $d\text{--}d$ -переходы, например, хорошо известные R -линии Cr^{3+} в рубине – переход ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$. Однако электронные $d\text{--}d$ -переходы типа $t_{2g}^{n_1}e_g^{n_2} \rightarrow t_{2g}^{n_1\pm 1}e_g^{n_2\mp 1}$, фактически являющиеся межконфигурационными в схеме сильного поля, дают широкие полосы шириной порядка 1000 см^{-1} , что связано с существенным изменением взаимодействия иона с решеткой при переходе. Такие спектральные полосы характерны для разрешенных по спину ($\Delta S = 0$) $d\text{--}d$ -переходов. На рис. 9.2 проиллюстрирована роль эффектов электронно-колебательного взаимодействия для иона Mn^{2+} в кубическом кристалле.

На практике для обработки экспериментальных оптических спектров в основном используется классическая формула Друде – Лоренца для диэлектрической функции

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j \nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_j} = \varepsilon_1(\nu) - i\varepsilon_2(\nu), \quad (9.1)$$

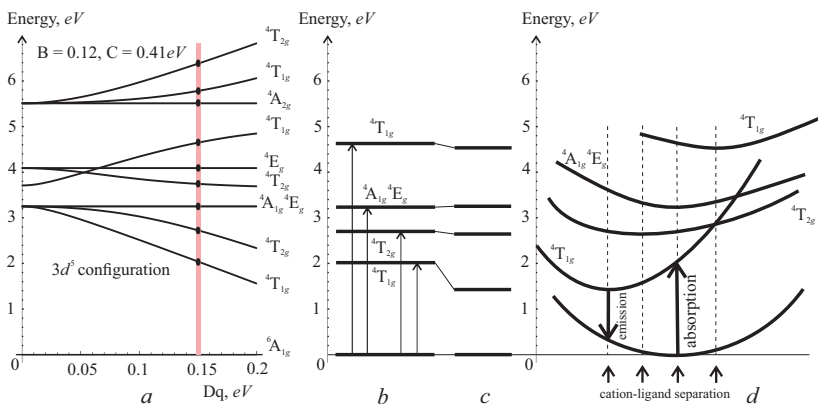


Рис. 9.2. Иллюстрация эффектов электронно-колебательного взаимодействия для иона Mn^{2+} в кубическом кристалле: *a* – расщепление уровней в кристаллическом поле; *b* – кристаллические термы иона при определенном $Dq = 0.15 \text{ эВ}$ и параметрах решетки, характерных для основного ${}^6A_{1g}$ -терма; *c* – энергии возбужденных кристаллических термов, соответствующие релаксированному состоянию решетки; *d* – конфигурационные кривые для разных энергетических состояний иона (схематически). Длинные стрелки указывают на внутриконфигурационные франк-кондоновские $d-d$ -переходы, короткие стрелки указывают на различие равновесных расстояний катион – лиганд в возбужденных состояниях

где ε_∞ – диэлектрическая постоянная на «бесконечно большой» частоте (на практике – на частотах, существенно превышающих рассматриваемые частоты), ν_j, γ_j, S_j – пиковая частота линии, ширина линии, и сила осциллятора для j -осциллятора соответственно. Для системы, состоящей из N электронов, справедливо правило сумм, сформулированное Г. Бете (H. Bethe, 1930):

$$\sum_j S_j = N.$$

Часто вместо диэлектрической функции $\varepsilon(\nu)$ используется оптическая проводимость $\sigma(\nu)$, реальная часть которой $\sigma_1(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2(\omega)$ удовлетворяет правилу сумм: $\int_0^\infty \sigma_{1j}(\omega) d\omega = S_j$. На практике используется парциальное правило сумм и эффективное число носителей:

$$N_{eff}(\omega_1, \omega_2) = \frac{2mV}{\pi e^2} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \sigma_{1j}(\omega) d\omega.$$

Отметим, что вклад внутриконфигурационных d - d -переходов в диэлектрическую функцию ε_2 обычно не превышает величин порядка 0.001–0.01.

9.1.1. Теория Джадда – Офельта внутриконфигурационных $4f$ - $4f$ -переходов

Особенности LSJ -связи в редкоземельных ионах с валентной конфигурацией $4f^n$ и применимость схемы слабого КП дают возможность установить относительно простые зависимости вероятностей внутриконфигурационных $4f$ - $4f$ -переходов от квантовых чисел L, S, J . Так же, как и для внутриконфигурационных d - d -переходов, снятие запрета по четности реализуется за счет примешивания к четной конфигурации $4f^n$ нечетной конфигурации

$4f^{n-1}n'l'$ типа $4f^{n-1}5d$ нечетной компонентой кристаллического поля. Так, в теории Джадда–Офельта¹⁶ матричный элемент электрического дипольного момента между состояниями $|L_1S_1J_1M_1\rangle$ и $|L_2S_2J_2M_2\rangle$ конфигурации $4f^n$ имеет вид

$$\begin{aligned} & \langle L_1S_1J_1M_1|\hat{d}_q|L_2S_2J_2M_2\rangle = \delta_{S_1S_2} \times \\ & \times \sum_{p\lambda} (-1)^{J_1-M_1} \begin{pmatrix} J_1 & \lambda & J_2 \\ -M_1 & p+q & M_2 \end{pmatrix} U_{L_1S_1J_1;L_2S_1J_2}^{(\lambda)} \Phi_{pq}^\lambda, \end{aligned} \quad (9.2)$$

где

$$\Phi_{pq}^\lambda = \sum_t (2\lambda+1) \Xi(t\lambda) A_{tp} (-1)^{p+q} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix}, \quad (9.3)$$

$$\begin{aligned} & \Xi(t\lambda) = 2(2\lambda+1) \sum_{l'} (2l'+1) (-1)^{l+l'} \left\{ \begin{matrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{matrix} \right\} \times \\ & \times \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & t & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{\langle 4f|r|n'l'\rangle \langle 4f|r^t|n'l'\rangle}{E_{n'l'} - E_{4f}}, \end{aligned} \quad (9.4)$$

где $l = 3$ для $4f$ -электронов, $l' = l \pm 1$, $|l' - l| \leq t \leq l' + l$, $t - 1 \leq \lambda \leq t + 1$, $\lambda \leq 2l$, A_{tp} – параметры нечетного КП. При учете примешивания конфигурации $4f^{n-1}5d$ $l' = 2$, $t = 1; 3; 5$, $\lambda = 2; 4; 6$.

Для силы осциллятора электродипольного перехода $|L_1S_1J_1\rangle \rightarrow |L_2S_2J_2\rangle$ получаем компактную формулу

$$f = \frac{2m\omega_0}{3h(2J_1+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |U_{L_1S_1J_1;L_2S_1J_2}^{(\lambda)}|^2, \quad (9.5)$$

¹⁶www.kinetics.nsc.ru/chichinin/books/spectroscopy/articles/Walsh06403.pdf

где для параметров Ω_λ имеем

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{tp} |A_{tp}|^2 \frac{\Xi^2(t\lambda)}{(2t + 1)}, \quad (9.6)$$

что позволяет эффективно описать большой набор внутриконфигурационных переходов $4f^n L_1 S_1 J_1 \rightarrow 4f^n L_2 S_1 J_2$ с помощью относительно небольшого набора параметров.

Для иллюстрации на рис. 9.3 представлен спектр поглощения монокристалла ромбического ортоферрита TmFeO_3 в области 0.6–2.2 эВ¹⁷, формируемого внутриконфигурационными интеркомбинационными $3d$ – $3d$ -переходами ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ и ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и внутриконфигурационными $4f$ – $4f$ -переходами ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_{5,4}$ и ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_{4,3,2}$.

9.2. Разрешенные электродипольные переходы в атомах

В качестве иллюстрации особенностей разрешенных межконфигурационных электродипольных переходов рассмотрим переход $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4p$ в ионах Cu^+ в орторомбическом купрате LiCu_2O_2 со смешанной валентностью – двумя типами ионов меди, Cu^+ и Cu^{2+} . На рис. 9.4 представлены спектры реальной и мнимой части диэлектрической функции (верхняя панель) и оптической проводимости (нижняя панель)¹⁸. На средней панели показано разложение мнимой части на суперпозицию лоренцианов. Аномально сильный ($\varepsilon_2^{xx} = 21.5$; оптическая проводимость $\sigma^{xx} = 9.2 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\alpha^x = 1 \cdot 10^6 \text{cm}^{-1}$) и узкий

¹⁷ Усачев П. А., Писарев Р. В., Балбашов А. М., Кимель А. В., Kirilyuk A., Rasing Th. Оптические свойства ортоферрита тулия TmFeO_3 // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. С. 2200.

¹⁸ Pisarev R. V., Moskvina A. S., Kalashnikova A. M., Bush A. A., and Rasing Th. Anomalous optical properties of the mixed-valent lithium cuprate LiCu_2O_2 // Phys. Rev. 2006. Vol. B 74. P. 132509.

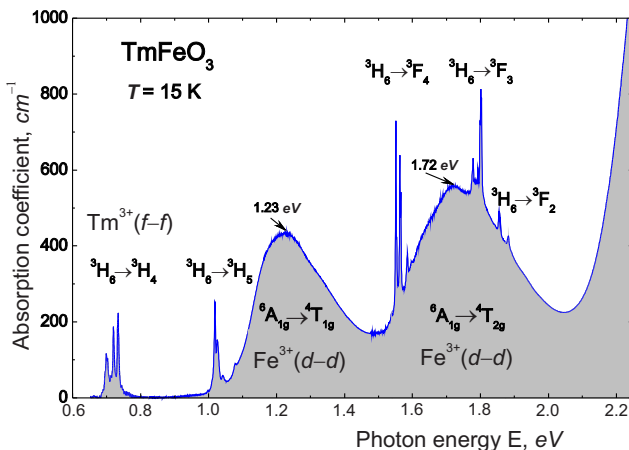


Рис. 9.3. Спектр поглощения монокристалла ромбического ортоферрита TmFeO_3 в области 0.6–2.2 эВ, формируемого внутриконфигурационными $3d-3d$ -переходами ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ и ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и внутриконфигурационными $4f-4f$ -переходами ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_{5,4}$ и ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_{4,3,2}$ (свет направлен вдоль c -оси)

($\delta = 0.26$ эВ) экситоноподобный пик в спектре поглощения наблюдается при 3.26 эВ для света, поляризованного вдоль a -оси кристалла, тогда как для поляризации вдоль c -оси эта особенность не наблюдается. Аномально большие значения диэлектрической функции в области перехода при 3.26 эВ, однозначно связанного с $3d-4p$ -переходом в ионах Cu^+ , превосходят все известные в литературе значения этих величин для купратов.

На рис. 9.5 представлен энергетический спектр конфигурации $3d^9 4p$ с учетом сильных корреляций и тетрагонального кристаллического поля для нижнего 1P_u -терма, иллюстрирующих формирование экситона при 3.26 эВ.

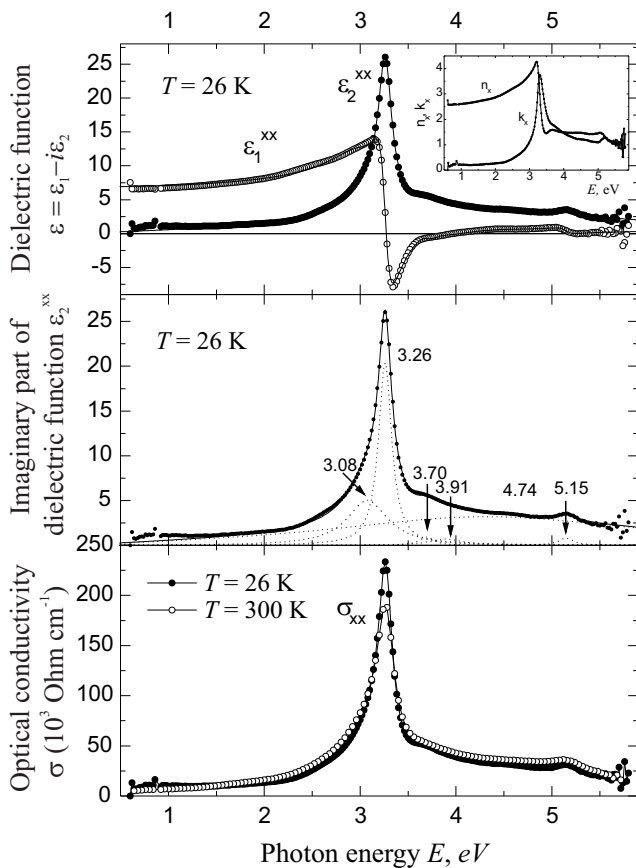


Рис. 9.4. Низкотемпературный ($T = 26\text{ K}$) спектр реальной ϵ_1 (пунктирная линия) и мнимой ϵ_2 (сплошная линия) частей диэлектрической функции LiCu_2O_2 для света, поляризованного перпендикулярно c -оси (верхняя панель), спектр оптической проводимости (нижняя панель) при $T = 26\text{ K}$ (сплошные кружки) и $T = 300\text{ K}$ (открытые кружки) и положения основных лоренцевских осцилляторов в спектре ϵ_2^{xx} (средняя панель). На вставке – спектры коэффициентов преломления и поглощения

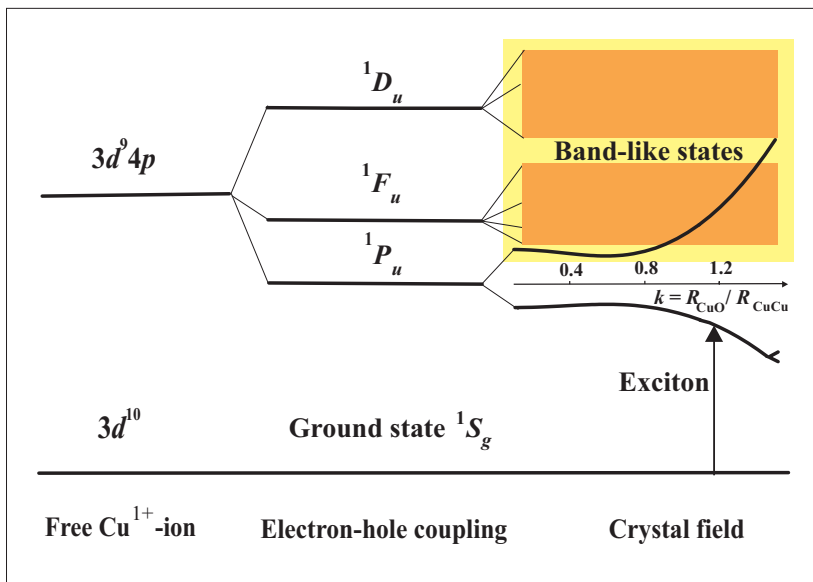


Рис. 9.5. Электронно-дырочный $4p$ – $3d$ энергетический спектр: эффект сильных корреляций и тетрагонального кристаллического поля для 1P_u -терма. В качестве иллюстрации показана зависимость кристаллического расщепления в функции отношения расстояний катион – анион и катион – катион $R_{\text{CuO}}/R_{\text{CuCu}}$. Расщепление рассчитано в модели точечных зарядов

9.3. Переходы с переносом заряда

Разрешенные электродипольные переходы с переносом заряда вносят основной вклад в оптический и магнитооптический отклик различных соединений типа окислов на основе $3d$ -металлов в широком спектральном диапазоне 1–10 эВ от инфракрасного до дальнего ультрафиолетового, а во многих случаях определяют энергетическую щель переноса заряда – один из важнейших параметров любого полупроводника или диэлектрика. Сила осциллятора таких переходов, как правило, на два-три порядка превышает силу осциллятора электродипольно-запрещенных внутриконфигурационных d – d -переходов.

9.3.1. p – d -переходы с переносом заряда

Под p – d -переходами с переносом заряда обычно подразумевают переходы с переносом заряда анион – катион (лиганд – катион) в соединениях типа окислов переходных элементов.

На рис. 9.6 представлена схема молекулярных орбиталей и p – d -переходов с переносом заряда в октаэдрическом комплексе MeO_6 .

Матричные элементы оператора электрического дипольного момента для октаэдрического комплекса MeO_6 можно представить с помощью теоремы Вигнера – Экарта следующим образом:

$$\langle \gamma_u \mu | \hat{d}_q | \gamma_g \mu' \rangle = (-1)^{j(\gamma_u) - \mu} \left\langle \begin{array}{ccc} \gamma_u & T_{1u} & \gamma_g \\ -\mu & q & \mu \end{array} \right\rangle^* \langle \gamma_u || \hat{d} || \gamma_g \rangle, \quad (9.7)$$

где $\left\langle \begin{array}{ccc} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{array} \right\rangle$ – коэффициент Вигнера группы O_h , $\langle \gamma_u || \hat{d} || \gamma_g \rangle$ – одночастичный приведенный матричный элемент дипольного момента. Гибридная $3d$ – $2p$ -структура

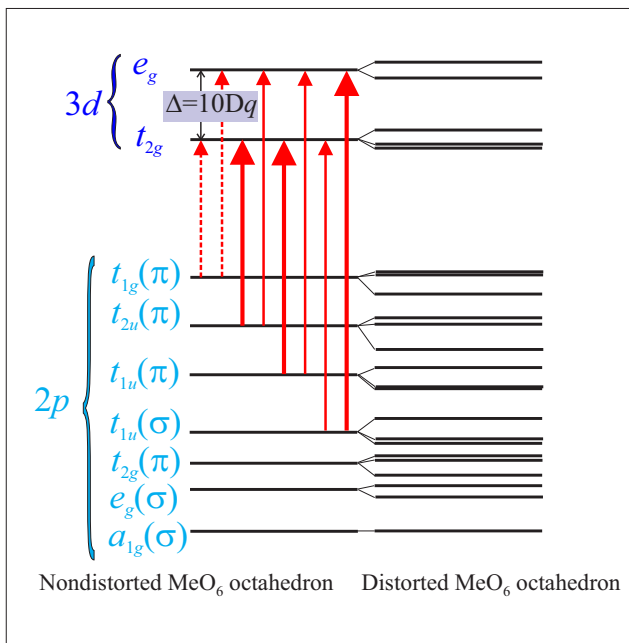


Рис. 9.6. Молекулярные орбитали и p - d -переходы с переносом заряда в октаэдрическом комплексе MeO_6 . Жирными стрелками указаны наиболее сильные разрешенные электродипольные σ - σ - и π - π -переходы, тонкими сплошными стрелками – относительно слабые разрешенные электродипольные σ - π - и π - σ -переходы, тонкими пунктирными стрелками – электродипольно-запрещенные переходы

четной МО: $\gamma_g\mu = N_{\gamma_g}(3d\gamma_g\mu + \lambda_{\gamma_g}2p\gamma_g\mu)$ и более простая структура чисто кислородной нечетной МО $\gamma_u\mu \equiv 2p\gamma_u\mu$, содержащих симметричные комбинации $O2p$ -орбиталей, указывает на сложный вид приведенного матричного элемента в (9.7), представляющего сумму *локального* и *нелокального* вкладов, включающих одноцентровые и двухцентровые ($d-p$ и $p-p$) интегралы соответственно.

В так называемом локальном приближении пренебрегают всеми двухцентровыми интегралами, так что

$$\begin{aligned}\langle t_{2u}(\pi) \|\hat{d}\|e_g \rangle &= 0; \quad \langle t_{2u}(\pi) \|\hat{d}\|t_{2g} \rangle = -i\sqrt{\frac{3}{2}}\lambda_\pi d; \\ \langle t_{1u}(\sigma) \|\hat{d}\|t_{2g} \rangle &= 0; \quad \langle t_{1u}(\sigma) \|\hat{d}\|e_g \rangle = -\frac{2}{\sqrt{3}}\lambda_\sigma d; \\ \langle t_{1u}(\pi) \|\hat{d}\|e_g \rangle &= 0; \quad \langle t_{1u}(\pi) \|\hat{d}\|t_{2g} \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}}\lambda_\pi d.\end{aligned}\quad (9.8)$$

Здесь, $\lambda_\sigma \sim t_{pd\sigma}/\Delta_{pd}$, $\lambda_\pi \sim t_{pd\pi}/\Delta_{pd}$ – эффективные параметры ковалентности для e_g , t_{2g} -электронов соответственно, $d = eR_0$ – элементарный дипольный момент катион–анионной связи длиной R_0 . Очевидно, что «локальное» приближение предполагает специфическое правило отбора: оно запрещает $\sigma \rightarrow \pi$ - и $\pi \rightarrow \sigma$ -переходы, $t_{1u}(\sigma) \rightarrow t_{2g}$ и $t_{1,2u}(\pi) \rightarrow e_g$ соответственно, хотя они и разрешены как электродипольные. Другими словами, в рамках этого приближения разрешены только переходы с переносом заряда σ -типа ($t_{1u}(\sigma) \rightarrow e_g$) или π -типа ($t_{1,2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}$). В дальнейшем мы используем терминологию «сильных» и «слабых» для электродипольных переходов с переносом заряда по σ – σ -, π – π - и π – σ -, σ – π -каналам соответственно (см. рис. 9.6). Обычно предполагается, что именно локальное приближение дает ведущие вклады в матричные элементы перехода, более того, во многих модельных подходах пренебрегают

нелокальными вкладами, хотя их роль требует аккуратного количественного анализа. На рис. 9.7 представлены результаты численного расчета нескольких типичных двухцентровых электродипольных интегралов в функции расстояния катион – анион R_{MeO} . Для типичных расстояний $R_{\text{MeO}} \approx 4$ а. у. мы имеем величины, меньшие 0.1 а. у. даже для наибольших двухцентровых интегралов, тем не менее, их учет во многих случаях необходим для детального анализа оптического отклика.

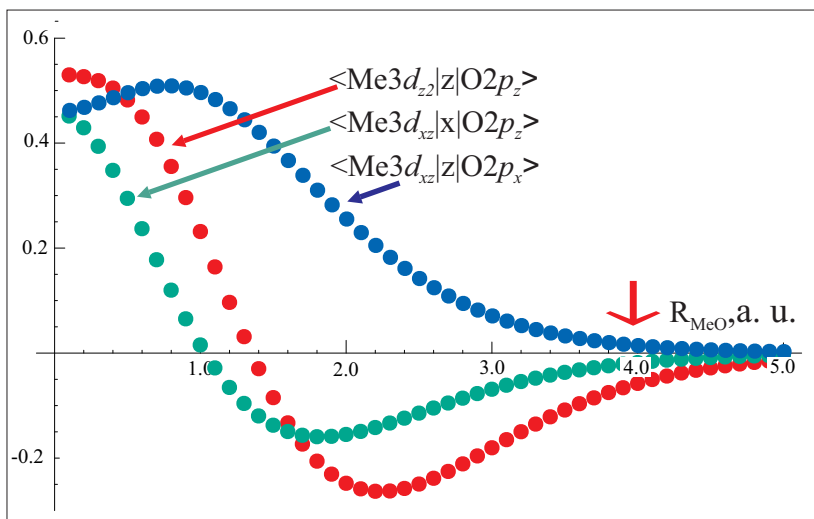


Рис. 9.7. Двухцентровые электродипольные интегралы в функции расстояния $\text{Me}3d\text{--O}2p$. Стрелка около 4 а. у. указывает на типичные для окислов Me--O расстояния. Для иллюстрации выбраны как относительно большие интегралы $\langle 3d_{z^2}|z|2p_z\rangle$, определяемые вкладом $\text{Me}3d\text{--O}2p$ σ -связи, так и относительно малые интегралы $\langle 3d_{xz}|z|2p_x\rangle$ и $\langle 3d_{xz}|x|2p_z\rangle$, определяемые вкладом $\text{Me}3d\text{--O}2p$ π -связи. Использованы водородоподобные радиальные волновые функции с эффективными зарядами $Z_{\text{O}2p}^{\text{eff}} = 4.45$ и $Z_{\text{Me}3d}^{\text{eff}} = 10.53$

9.3.2. d - d -переходы с переносом заряда

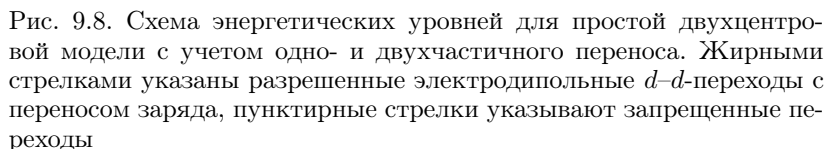
d - d -переходы с переносом заряда катион – катион, или переходы Мотта – Хаббарда, вносят существенный, если не определяющий, вклад в оптический отклик систем типа окислов, фторидов, ... d -элементов, формируя во многих случаях полосу фундаментального поглощения.

Простая двухцентровая модель переноса заряда

Для иллюстрации эффектов ковалентности и корреляции в двухцентровых MeO_n - MeO_n молекулярных кластерах рассмотрим простую модель двух (А, В) идентичных центров с единственным одночастичным (электронным или дырочным) состоянием на центре (рис. 9.8), описываемую гамильтонианом

$$\begin{aligned} \hat{H} = & t \sum_{\sigma} (\hat{c}_{A\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{B\sigma} + \hat{c}_{B\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{A\sigma}) + \\ & + U \sum_{\sigma} (n_{A\sigma} n_{A-\sigma} + n_{B\sigma} n_{B-\sigma}) + V \sum_{\sigma\sigma'} n_{A\sigma} n_{B\sigma'}, \end{aligned} \quad (9.9)$$

включающим спин-независимый одночастичный перенос ($t_{AB} = t_{BA} = t$), а также кулоновское отталкивание на центре и между центрами. Для чисто ковалентной связи ($U = V = 0$; $t \neq 0$) обычный одночастичный базис МО ЛКАО: $\Phi_{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_A(\mathbf{r}) \pm \phi_B(\mathbf{r})]$ обеспечивает диагонализацию оператора переноса, и мы имеем простой симметризованный $\{\Phi_+ \Phi_+\}$, $\{\Phi_+ \Phi_-\}$, $\{\Phi_- \Phi_-\}$ двухчастичный базис для спиновых синглетов с энергией $-|t|$, 0 , $+|t|$ соответственно, а также антисимметризованную функцию $[\Phi_+ \Phi_-]$ спинового триплета. Все чисто ковалентные состояния описывают зарядовое упорядочение на связи (*bond-centered charge ordering*) и характеризуются одинаковой


$$\langle s|\mathbf{d}|p\rangle = \langle \Phi_+(\mathbf{r})|\mathbf{d}|\Phi_-(\mathbf{r})\rangle = q\mathbf{R}_{AB},$$

289

спиновых синглетов с энергией U , а также две двухцентровые конфигурации 11, описываемые симметризованной четной $\Psi_{AB} = \{\phi_A \phi_B\}$ и антисимметризованной нечетной $\Psi_{[AB]} = [\phi_A \phi_B]$ функциями для спинового синглета и триплета соответственно, с одинаковой энергией V . Все эти чисто ионные конфигурации описывают зарядовое упорядочение на центрах (*site-centered charge ordering*) с точно определенной электронной плотностью на центрах. Интересно, что состояния Ψ_{AA} и Ψ_{BB} взаимодействуют благодаря резонансной реакции $AA \leftrightarrow BB$ переноса двух электронов, с образованием S - и P -подобных четной и нечетной суперпозиций $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{AA} \pm \Psi_{BB})$ с энергией $U \pm T_{AB}$ соответственно, где $T_{AB} = \langle \Psi_{AA} | \hat{H} | \Psi_{BB} \rangle$ – интеграл двухчастичного переноса. Полагая $U > V$ и $|t| < \Delta = U - V$, мы включаем межцентровый одночастичный перенос, что индуцирует слабую ковалентность. В спин-синглетном канале это дает три орбитальных состояния (см. рис. 9.8):

1. Основное четное состояние:

$$\Psi_{GS}^g = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta (\Psi_{AA} + \Psi_{BB}) + \cos \theta \Psi_{AB},$$

$$(E_{GS}^g \approx V + J_{pot} - \frac{t^2}{\Delta}); \quad (9.10)$$

2. Нечетное возбужденное состояние:

$$\Psi_{ES}^u = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{AA} - \Psi_{BB}); \quad (E_{ES}^u = U - T_{AB}); \quad (9.11)$$

3. Четное возбужденное состояние:

$$\Psi_{ES}^g = \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta (\Psi_{AA} + \Psi_{BB}) - \sin \theta \Psi_{AB},$$

$$(E_{ES}^g \approx U + \frac{t^2}{\Delta} + T_{AB}), \quad (9.12)$$

$$\tan 2\theta = \frac{2t}{\Delta}, \quad (9.13)$$

$J_{pot} > 0$ – ферромагнитный интеграл гейзенберговского (потенциального) обмена. Для вещественных одночастичных состояний

$$\begin{aligned} J_{pot} &= \langle \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_B(\mathbf{r}_1) \phi_A(\mathbf{r}_2) \rangle = \\ &= \langle \phi_A(\mathbf{r}_1) \phi_A(\mathbf{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_B(\mathbf{r}_1) \phi_B(\mathbf{r}_2) \rangle = T_{AB}, \end{aligned}$$

т. е. гейзенберговский обменный интеграл совпадает с интегралом двухчастичного переноса.

Основное четное состояние Ψ_{GS}^g и нечетное возбужденное состояние Ψ_{ES}^u связаны электродипольным d - d -переходом с переносом заряда с энергией $\hbar\omega = \Delta + \frac{t^2}{\Delta}$ и матричным элементом перехода

$$\langle \Psi_{GS}^g | \hat{\mathbf{d}} | \Psi_{ES}^u \rangle \approx 2e\mathbf{R}_{AB} \sin \theta \approx 2e\mathbf{R}_{AB} \frac{t}{\Delta}. \quad (9.14)$$

Вероятность этого перехода связана с кинетическим вкладом в обменный интеграл в AB -паре: $J_{kin} = t^2/\Delta$.

В отличие от P -экситона Ψ_{ES}^u , S -экситон Ψ_{ES}^g дипольно запрещен и соответствует так называемому двухфотонному состоянию. В то же время оба экситона связаны электродипольным переходом с энергией $\hbar\omega = \frac{t^2}{\Delta} + 2|T_{AB}|$ и очень большой величиной дипольного матричного элемента S - P -перехода:

$$\langle \Psi_{ES}^g | \hat{\mathbf{d}} | \Psi_{ES}^u \rangle \approx 2e\mathbf{R}_{AB} \cos \theta, \quad (9.15)$$

что указывает на важную роль S - P -дублета в нелинейной оптике, в частности, двухфотонном поглощении (TPA –

two-photon absorption) и эффектах генерации третьей гармоники (*THG – third-harmonic generation*). Величина матричного элемента S – P -перехода дает надежную оценку эффективной «длины» d – d -экситона с переносом заряда. Интересно, что

$$\frac{\langle \Psi_{GS}^g | \hat{d} | \Psi_{ES}^u \rangle}{\langle \Psi_{ES}^g | \hat{d} | \Psi_{ES}^u \rangle} \approx \tan \theta \approx \frac{t}{\Delta}.$$

Роль спиновой степени свободы

Выше мы полагали, что именно четное спин-синглетное состояние является основным для AB -пары, «забыв» о существовании еще и спин-триплетного состояния с энергией $E_t = V - J_{pot}$, отделенного от нижнего синглета обменной щелью $\Delta_{exc} = E_s - E_t = 2J = 2J_{pot} - t^2/\Delta$. Однако положение спинового триплета оказывает существенное влияние на характер температурной зависимости d – d СТ-перехода, вплоть до его полного «вымораживания» при ферромагнитном упорядочении в AB -паре ($J > 0$). Ниже мы рассмотрим роль спиновых степеней свободы на более реальном примере d – d -переходов с переносом заряда в соединениях с хундовскими основными состояниями $3d$ -катионов, где они подразделяются на так называемые высокоспиновые (HS) переходы $S_1 S_2 S \rightarrow S_1 \pm \frac{1}{2} S_2 \mp \frac{1}{2} S$ и низкоспиновые (LS) переходы $S_1 S_2 S \rightarrow S_1 - \frac{1}{2} S_2 - \frac{1}{2} S$. Несмотря на бесспиновый характер оператора дипольного момента, его матрица на базисе волновых функций пары ионов зависит от спиновых квантовых чисел

$$\begin{aligned} \langle \Phi_1 \Phi_2 S_1 S_2 S M_S | \hat{d}_q | \Phi'_1 \Phi'_2 S'_1 S'_2 S' M_{S'} \rangle &= (-1)^S \delta_{SS'} \delta_{M_S M_{S'}} \times \\ &\times \sqrt{[S_1, S'_1]} \left\{ \begin{matrix} S_1 & S_2 & S \\ S'_2 & S'_1 & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \langle \Phi_1 \Phi_2 | \hat{d}_q | \Phi'_1 \Phi'_2 \rangle, \end{aligned} \quad (9.16)$$

для $1 \rightarrow 2$ ($S_1 \rightarrow S'_2$) электронного переноса. Для парциального спектрального веса $S_1 S_2 S \rightarrow S'_1 S'_2 S$ перехода:

$$\begin{aligned}
 & SW(S_1 S_2 S \rightarrow S'_1 S'_2 S) \propto \\
 & [S]^{-1} \sum_{M_S} |\langle \Phi_1 \Phi_2 S_1 S_2 S M_S | \hat{d}_q | \Phi'_1 \Phi'_2 S'_1 S'_2 S M_S \rangle|^2 = \\
 & = [S_1, S'_2] \left\{ \begin{array}{ccc} S_1 & S_2 & S \\ S'_2 & S'_1 & \frac{1}{2} \end{array} \right\}^2 |\langle \Phi_1 \Phi_2 | \hat{d}_q | \Phi'_1 \Phi'_2 \rangle|^2. \quad (9.17)
 \end{aligned}$$

Используя свойства $6j$ -символов

$$\sum_{S'_2} [S_1, S'_2] \left\{ \begin{array}{ccc} S_1 & S_2 & S \\ S'_2 & S'_1 & \frac{1}{2} \end{array} \right\}^2 = 1, \quad (9.18)$$

получим правило сумм:

$$\begin{aligned}
 & [S]^{-1} \sum_{S'_2 M_S} |\langle \Phi_1 \Phi_2 S_1 S_2 S M_S | \hat{d}_q | \Phi'_1 \Phi'_2 S'_1 S'_2 S M_S \rangle|^2 = \\
 & = |\langle \Phi_1 \Phi_2 | \hat{d}_q | \Phi'_1 \Phi'_2 \rangle|^2. \quad (9.19)
 \end{aligned}$$

Для парциального спектрального веса $S_1 S_2 \rightarrow S'_1 S'_2$ перехода имеем

$$\begin{aligned}
 & SW(S_1 S_2 \rightarrow S'_1 S'_2) \propto \\
 & [S_1, S'_2] \sum_S \rho_S \left\{ \begin{array}{ccc} S_1 & S_2 & S \\ S'_2 & S'_1 & \frac{1}{2} \end{array} \right\}^2 |\langle \Phi_1 \Phi_2 | \hat{d}_q | \Phi'_1 \Phi'_2 \rangle|^2, \quad (9.20)
 \end{aligned}$$

где ρ_S – статвес $S_1 S_2 S$ спинового мультиплета. Таким образом, температурная зависимость спектрального веса $SW(S_1 S_2 \rightarrow S'_1 S'_2)$ будет определяться статистическим средним $\langle S(S+1) \rangle = \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle$, т. е. средним значением

квадрата спинового момента пары, который, в свою очередь, связан со спин-спиновой корреляционной функцией $\langle (\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2) \rangle$:

$$\langle (\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2) \rangle = \frac{1}{2} [\langle S(S+1) \rangle - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)] . \quad (9.21)$$

Таким образом, парциальный спектральный вес $S_1 S_2 S \rightarrow S'_1 S'_2 S$ перехода в изолированной паре спинов определяется спин-зависимым фактором, включающим спин-спиновую корреляционную функцию: $\langle (\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2) \rangle$. Для HS-перехода $S_1 S_1 \rightarrow S_1 - \frac{1}{2} S_1 + \frac{1}{2}$, для LS-перехода $S_1 S_1 \rightarrow S_1 - \frac{1}{2} S_1 - \frac{1}{2}$, так что в паре идентичных $3d$ -ионов получаем

$$SW(S_1 S_1 \rightarrow S_1 - \frac{1}{2} S_1 + \frac{1}{2}) \propto \frac{\langle S(S+1) \rangle}{2S_1(2S_1+1)} = \frac{[\langle (\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2) \rangle + S_1(S_1+1)]}{S_1(2S_1+1)} , \quad (9.22)$$

$$SW(S_1 S_1 \rightarrow S_1 - \frac{1}{2} S_1 - \frac{1}{2}) \propto \frac{[2S_1(2S_1+1) - \langle S(S+1) \rangle]}{2S_1(2S_1+1)} = \frac{[S_1^2 - \langle (\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2) \rangle]}{S_1(2S_1+1)} \quad (9.23)$$

соответственно. Эти выражения позволяют легко получить низкотемпературный ($T \ll T_N$) и высокотемпературный ($T \gg T_N$, $\langle \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \rangle \rightarrow 0$) пределы для спинового фактора. В соответствии с правилом сумм (9.19) сумма спиновых факторов в правой части выражений (9.22) и (9.23) равна единице благодаря точной компенсации температурно-зависимых членов со спин-спиновым коррелятором. Другими словами, высокоэнергетические LS-полосы обнаруживают в точности обратную эволюцию

спектрального веса с температурой в сравнении с HS-полосой, т. е. с изменением температуры наблюдается перенос спектрального веса между HS- и LS-полосами. В пределе $T \rightarrow 0$ HS-полоса в антиферромагнитно-связанной паре или LS-полоса в ферромагнитно-связанной паре «вымораживаются». Однако этот эффект типичен для изолированных пар, тогда как в антиферромагнетиках он существенно модифицируется из-за смешивания спиновой мультиплетности.

Спектры переноса заряда в 3d-оксидах

В качестве иллюстрации рассмотрим спектры переноса заряда в актуальных 3d-оксидах – ортоманганитах типа LaMnO_3 ¹⁹ (рис. 9.9) и квазиодномерном купрате Sr_2CuO_3 (рис. 9.10). В ортоманганитах с перовскитной структурой природа широкой полосы фундаментального поглощения с центром около 2 эВ связывается с наложением сильного мотт-хаббардовского перехода с переносом заряда $d_{e_g}-d_{e_g}$ и ряда относительно более слабых запрещенных или слабо разрешенных $p-d$ -переходов с переносом заряда, структура которых отражает расщепление лигандных уровней, обусловленное статическим эффектом Яна – Теллера.

Интересно, что наименьшую энергию имеет электродипольно-запрещенный переход $t_{1g}(\pi) \rightarrow e_g$, вклад которого приводит к нетривиальной форме хвоста фундаментальной полосы поглощения. Формально именно этот переход определяет энергетическую щель переноса заряда. Наиболее интенсивные разрешенные $p-d$ -переходы $t_{1u}(\sigma) \rightarrow e_g$, $t_{1u}(\pi) \rightarrow e_g$ и $t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}$

¹⁹ Moskvina A. S., Makhnev A. A., Nomerovannaya L. V. et al. Interplay of $p-d$ and $d-d$ charge transfer transitions in rare-earth perovskite manganites // Phys. Rev. 2010. Vol. B 82. P. 0351060.

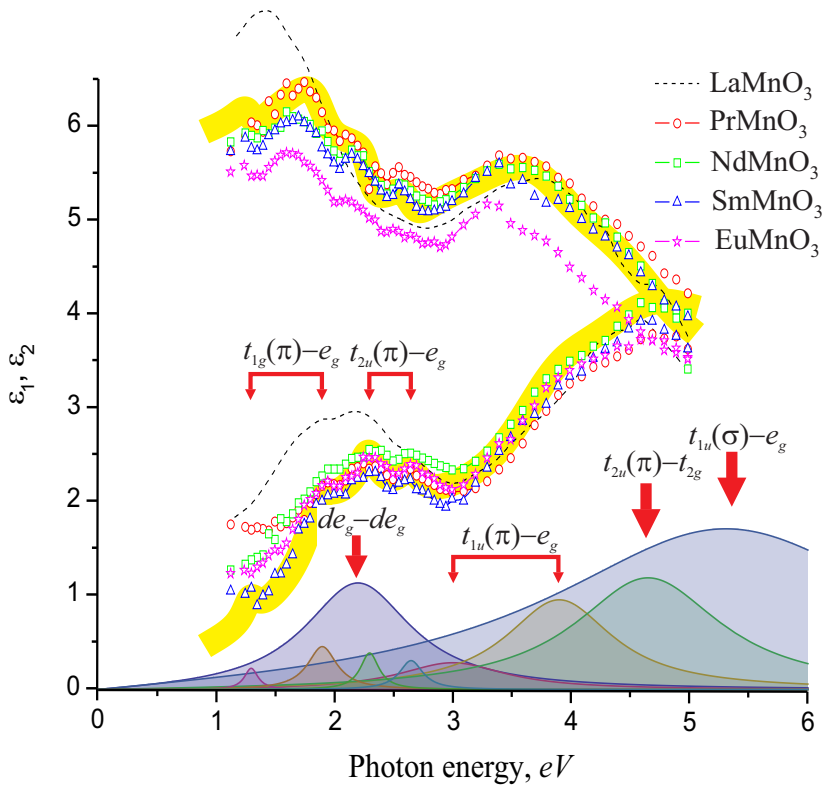


Рис. 9.9. Спектры реальной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) части диэлектрической функции ϵ_{\perp} в ортоманганитах RMnO_3 ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$) для поляризации света $\mathbf{E} \perp c$ -оси кристалла. Результаты обработки экспериментальных данных суперпозицией лоренцианов показаны сплошной линией. Для мнимой части показано детальное разложение спектра на отдельные лоренцианы с указанием типа p - d - и d - d -переходов с переносом заряда

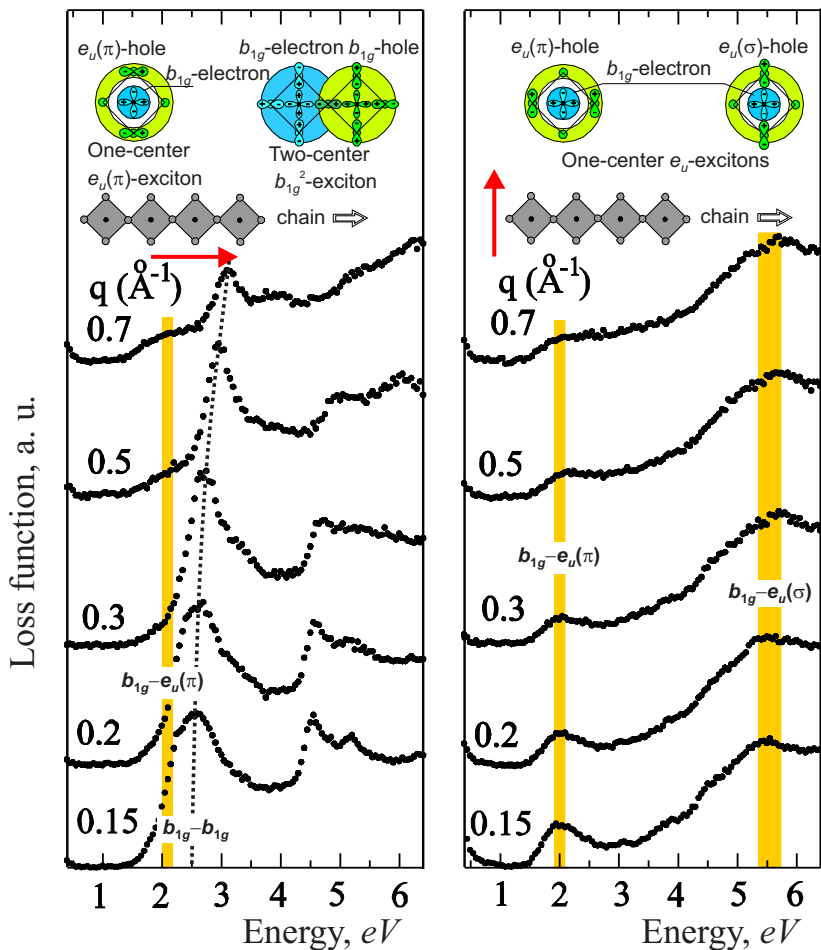


Рис. 9.10. Спектры электронных энергетических потерь в квазиодномерном купрате Sr_2CuO_3 с цепочками CuO_4 , связанными одним общим ионом кислорода (*edge-sharing*) для направления волнового вектора \mathbf{q} вдоль (левая панель) и поперек (правая панель) направления цепочек. Сплошные линии указывают на два основных p - d -перехода с переносом заряда, пунктирная линия указывает на нижний по энергии мотт-хаббардовский d - d -переход с переносом заряда (дырочное представление)

формируют широкую, внешне бесструктурную полосу с центром при 4.5 эВ. Отметим, что простой кластерный подход дает адекватное объяснение оптического отклика для большого ряда соединений на основе $3d$ -элементов, хотя в большинстве случаев разделение на p - d - и d - d -полосы основывается на использовании тех или иных модельных подходов. В этом отношении интересно исследование оптического отклика одномерных (1D) систем типа купратов Sr_2CuO_3 , LiCu_2O_2 , LiVCuO_4 , где вдоль цепочек, образуемых CuO_4 -кластерами, возможен перенос заряда как p - d -, так и d - d -типа, но в перпендикулярном направлении «работает» только p - d -перенос (см. *правило отбора* (9.14)). На рис. 9.10 представлены спектры электронных энергетических потерь (EELS – *electron energy loss spectra*) в квазиодномерном купрате Sr_2CuO_3 с цепочками CuO_4 , связанными одним общим ионом кислорода (*edge-sharing*) для направления волнового вектора \mathbf{q} вдоль (левая панель) и поперек (правая панель) направления цепочек²⁰. Очевидно, что в перпендикулярной поляризации мы наблюдаем две бездисперсионные полосы, которые связываются с разрешенными p - d -переходами $b_{1g} \rightarrow e_u(\pi)$ при 2.0 эВ и $b_{1g} \rightarrow e_u(\sigma)$ при 4.5 эВ, тогда как в продольной поляризации вблизи 2 эВ мы наблюдаем наложение бездисперсионной полосы p - d -перехода и полосы мотт-хаббардовского d - d -перехода $b_{1g} \rightarrow b_{1g}$ с отчетливо видимой дисперсией, свидетельствующей о возможности «транспорта» d - d -экситона вдоль цепочек.

²⁰ Moskvin A. S., Malek J., Knupfer M. et al. Evidence for two types of low-energy charge transfer excitations in Sr_2CuO_3 // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91. P. 037001.

9.4. Тензор электрической поляризуемости

Линейная электрическая восприимчивость дается известной формулой Крамерса – Гейзенберга

$$\chi_{\alpha\beta}^{(1)}(-\omega; \omega) = \frac{N}{\varepsilon_0} \sum_i \left(\frac{\langle 0|d_\alpha|i\rangle\langle i|d_\beta|0\rangle}{E_i - \hbar\omega - i\Gamma_i} + \frac{\langle 0|d_\beta|i\rangle\langle i|d_\alpha|0\rangle}{E_i + \hbar\omega + i\Gamma_i} \right). \quad (9.24)$$

Основные нелинейные оптические эффекты – электропоглощение, двухфотонное поглощение, генерация третьей гармоники – определяются нелинейной восприимчивостью (поляризуемостью) третьего порядка:

$$\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)}(-\omega_\Sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{N}{3!\varepsilon_0} \sum_{ijk} \hat{P} \times \frac{\langle 0|d_\alpha|i\rangle\langle i|d_\beta|j\rangle\langle j|d_\gamma|k\rangle\langle k|d_\delta|0\rangle}{(E_i - \hbar\omega_\Sigma - i\Gamma_i)(E_j - \hbar\omega_2 - \hbar\omega_3 - i\Gamma_j)(E_k - \hbar\omega_3 - i\Gamma_k)}, \quad (9.25)$$

где $\omega_\Sigma = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$, а оператор \hat{P} осуществляет перестановки по (α, ω_1) , (β, ω_2) , (γ, ω_3) и (δ, ω_Σ) .

Полагая $\omega_1 = \omega_2$, а $\omega_3 = 0$, мы получаем восприимчивость, определяющую электропоглощение, электроотражение или dc -эффект Керра:

$$P(\omega) = 3\varepsilon_0\chi_{EA}^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)E(0)^2E(\omega). \quad (9.26)$$

Здесь $P(\omega)$ – нелинейная поляризация, $E(0)$ – статическое электрическое поле, $E(\omega)$ – электрическое поле волны.

Нелинейная восприимчивость, определяющая двухфотонное поглощение (ТРА):

$$P(\omega) = \frac{3}{4}\varepsilon_0\chi_{TPA}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)E(\omega)^3, \quad (9.27)$$

получается при $\omega_1 = -\omega$ и $\omega_2 = \omega_3 = \omega$.

Микроскопический анализ оптической анизотропии и магнитооптических эффектов основан на использовании формулы Крамерса–Гейзенберга для электронной поляризуемости $\hat{\alpha}$ атома, иона, молекулы или атомного кластера. Симметричная часть тензора $\hat{\alpha}$ имеет вид

$$\alpha_{kl}^{sym} = \frac{1}{\hbar} \sum_{ij} \rho_i \langle i | d_k | j \rangle \langle j | d_l | i \rangle \cdot F_0(\omega, \omega_{ij}) . \quad (9.28)$$

Антисимметричную часть тензора $\hat{\alpha}$ удобно представить через аксиальный вектор микрогирации $\boldsymbol{\alpha}$, дуальный тензору поляризуемости:

$$\alpha_i = \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} \alpha_{jk}^a , \quad (9.29)$$

$$\boldsymbol{\alpha} = \frac{1}{\hbar} \sum_{ij} \rho_i [\mathbf{d}_{ij} \times \mathbf{d}_{ji}] \cdot F_1(\omega, \omega_{ij}) . \quad (9.30)$$

В этих формулах \mathbf{d}_{ij} – матричный элемент электрического дипольного момента \mathbf{d} ($d_{k,l}$ – декартовы проекции) между начальным состоянием $|i\rangle$ и конечным состоянием $|j\rangle$; ρ_i – статистический вес $|i\rangle$ -состояния; F_k ($k = 1, 2$) – лоренцевский дисперсионный фактор

$$F_k(\omega, \omega_{ij}) = \frac{(\omega + i\Gamma_{ij})[1 - (-1)^k] + \omega_{ij}[1 + (-1)^k]}{\omega_{ij}^2 - (\omega + i\Gamma_{ij})^2} . \quad (9.31)$$

Здесь ω_{ij} – частота перехода, Γ_{ij} – полуширина линии на «полувысоте». На рис. 9.11 представлены дисперсионные зависимости $F_0(\omega)$ и $F_1(\omega)$, а также их производные по ω_{ij} при $\omega_{ij} = 3.2$ эВ, $\Gamma_{ij} = 0.5$ эВ. Обратим внимание на резкое сужение линий, соответствующих производным. Формулы Крамерса – Гейзенберга (9.28) и (9.30) удобно переписать

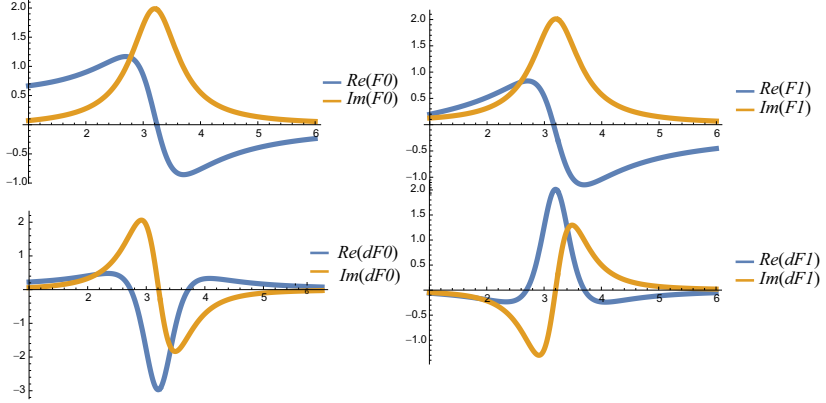


Рис. 9.11. Дисперсионные зависимости $F_0(\omega)$ и $F_1(\omega)$, а также их производных по ω_{ij} ($dF_0, 1$) при $\omega_{ij} = 3.2$ эВ, $\Gamma_{ij} = 0.5$ эВ

в единой неприводимой тензорной форме:

$$\alpha_q^k = \frac{1}{\hbar} \sum_{ij} \sum_{q_1 q_2} \rho_i \begin{bmatrix} 1 & 1 & k \\ q_1 & q_2 & q \end{bmatrix} \langle i | d_{q_1} | j \rangle \langle j | d_{q_2} | i \rangle \cdot F_k(\omega, \omega_{ij}). \quad (9.32)$$

В этой формуле $\begin{bmatrix} 1 & 1 & k \\ q_1 & q_2 & q \end{bmatrix}$ – коэффициент Клебша – Гордана, а d_q – неприводимая тензорная компонента вектора \mathbf{d} ($d_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(d_x \pm i d_y)$, $d_0 = d_z$).

Важным преимуществом неприводимой тензорной формы (9.32) является естественное разделение различных оптических эффектов в соответствии с рангом тензора α_q^k : $Re\alpha_0^0$ ($Im\alpha_0^0$) определяет вклад в изотропное преломление (поглощение); $Re\alpha_q^1$ и $Re\alpha_q^2$ ($Im\alpha_q^1$ и $Im\alpha_q^2$) отвечают за циркулярное и линейное двупреломление (дихроизм) соответственно.

Для расчета вкладов в поляризуемость первого поряд-

ка ТВ по взаимодействиям воспользуемся соотношениями

$$\Delta\alpha_q^k = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{ijj'} \rho_i \begin{bmatrix} 1 & 1 & k \\ q_1 & q_2 & q \end{bmatrix} \langle i|d_{q_1}|j\rangle \langle j|V|j'\rangle \langle j'|d_{q_2}|i\rangle \frac{\partial F_k}{\partial \omega_0}, \quad (9.33)$$

где $\omega_{ij} = \omega_0 + \Delta\omega_{ij}$,

$$\frac{\partial F_k}{\partial \omega_0} = \left[\frac{\partial F_k(\omega, \omega_{ij})}{\partial \omega_{ij}} \right]_{\omega_{ij}=\omega_0}.$$

$$\begin{aligned} \alpha_q^k(mix) = & \frac{1}{\hbar} \sum_{i=6A1g} \sum_{\substack{(j,j'=6T1u) \\ E_j > E_{j'}}} \sum_{q_1 q_2} \rho_i \begin{bmatrix} 1 & 1 & k \\ q_1 & q_2 & q \end{bmatrix} \times \\ & \times \langle i|d_{q_1}|j\rangle \cdot \frac{\langle j|V|j'\rangle}{E_j - E_{j'}} \cdot \langle j'|d_{q_2}|i\rangle \cdot F_k(\omega, \omega_{ij}), \quad (9.34) \end{aligned}$$

где учтены, соответственно, поправки к энергии и волновым функциям состояний $|i\rangle$ и $|j\rangle$.

9.5. Поляризуемость редкоземельных ионов

В качестве одного из примеров расчета атомной поляризуемости рассмотрим вклад $4f$ – $5d$ -переходов в тензор поляризуемости редкоземельных ионов. Пренебрегая полностью расщеплением уровнем конфигурации $4f^{N-1}5d$ под действием V_{ee}, V_{cf} и других взаимодействий, проводим в (9.32) суммирование по j с помощью стандартных методов атомной спектроскопии, что в результате дает достаточно

простое выражение²¹

$$\alpha_q^k = (-1)^{1+k} 3\sqrt{2k+1} \left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & k \\ 1 & 2 & 2 \end{matrix} \right\} \times \\ \times \frac{e^2 r_{fd}^2}{\hbar} F_k(\omega, \omega_{fd}) \langle U_q^k(J) \rangle, \quad (9.35)$$

где $\left\{ \begin{matrix} \cdots \\ \cdots \end{matrix} \right\}$ – 6j-символ, $r_{fd} = \langle 4f|r|5d \rangle$ – радиальный интеграл, $\langle U_q^k(J) \rangle$ – термодинамическое среднее неприводимого тензорного оператора \hat{U}_q^k , матричный элемент которого рассчитывается согласно теореме Вигнера – Эккарта:

$$\langle 4f^N SLJM | U_q^k(J) | 4f^N SL'J'M' \rangle = \\ = (-1)^{J-M} \left(\begin{matrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{matrix} \right) U_{SLJ:SL'J'}^{(k)}, \quad (9.36)$$

где $\left(\begin{matrix} \cdots \\ \cdots \end{matrix} \right)$ – коэффициент Вигнера, $U_{SLJ:SL'J'}^{(k)}$ – спектроскопический коэффициент Рака, причем

$$U^{(0)} = N \sqrt{\frac{2J+1}{7}}; U^{(1)} = \frac{(2-g_J)}{2\sqrt{21}} [J(J+1)(2J+1)]^{1/2}, \\ U^{(2)} = \frac{\sqrt{15}}{8\sqrt{7}} \left[(2J+3)^{(5)} \right]^{1/2} \alpha, \quad (9.37)$$

где $(2J+3)^{(5)} = (2J+3)(2J+2)\dots(2J-1)$, g_J – фактор Ланде, α – параметр Стивенса.

²¹ *Москвин А. С., Плещев В. М. 4f–5d-переходы и поляризуемость редкоземельных ионов // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. С. 721.*

Изотропный вклад в поляризуемость имеет вид

$$\alpha_0^0 = \frac{\sqrt{3}}{7\hbar} N e^2 r_{fd}^2 F_0(\omega, \omega_{fd}). \quad (9.38)$$

Компоненты вектора α_q^1 – вектора «микрогирации», определяющего эффекты циркулярного двупреломления и дихроизма, можно выразить через среднее значение орбитального момента, если учесть, что

$$\hat{L}_q = (2 - g_J) \hat{J}_q = 2\sqrt{21} \hat{U}_q^1, \quad (9.39)$$

или через магнитный момент иона $\mathbf{m} = g_J \mu_B \mathbf{J}$,

$$\boldsymbol{\alpha} = -\frac{1}{7\sqrt{2}\hbar} e^2 r_{fd}^2 F_1(\omega, \omega_{fd}) \langle \mathbf{L} \rangle = -\frac{1}{7\sqrt{2}\hbar} e^2 r_{fd}^2 F_1 \frac{(2 - g_J)}{g_J \mu_B} \mathbf{m} \quad (9.40)$$

(парамагнитный или «С-вклад»), что соответствует максимально возможному фарадеевскому вращению $\theta_F \sim 10^4$ град/см ($\lambda \sim 0,6\mu$) при $L = 6$ (Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}), $\hbar\omega_{fd} \approx 10$ эВ, $r_{fd} \approx 0,7$ а. е., $n_0 \approx 2,5$.

Компоненты тензора α_q^2 имеют вид

$$\alpha_q^2 = -\frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{35}\hbar} e^2 r_{fd}^2 F_2(\omega, \omega_{fd}) \langle U_q^2 \rangle = -\frac{3\sqrt{14}}{\sqrt{15}N} \alpha_0^0 \langle U_q^2 \rangle, \quad (9.41)$$

что в декартовой форме соответствует вкладу в симметричную часть

$$\begin{aligned} \alpha_{mn}^s &= \frac{\sqrt{3}}{14\hbar} e^2 r_{fd}^2 F_2(\omega, \omega_{fd}) \alpha \langle \widetilde{3\hat{J}_m \hat{J}_n} - J(J+1) \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \alpha_0^0 \alpha \langle \widetilde{3\hat{J}_m \hat{J}_n} - J(J+1) \rangle, \end{aligned} \quad (9.42)$$

где $\widetilde{\hat{J}_m \hat{J}_n} = \frac{1}{2} (\hat{J}_m \hat{J}_n + \hat{J}_n \hat{J}_m)$.

Термодинамическое среднее $\langle U_q^2 \rangle$, или $\langle 3\widetilde{\hat{J}_m \hat{J}_n} - J(J+1) \rangle$, определяет зависимость α_q^2 , или α_{mn}^s , от номера редкоземельного элемента, а также температуры и внешнего магнитного поля.

В пренебрежении КП для редкоземельного иона, но при наличии внешнего магнитного поля

$$\langle U_q^2 \rangle = \langle U_0^2 \rangle C_q^2 (\vartheta_H, \varphi_H), \quad (9.43)$$

где $C_q^2 (\vartheta_H, \varphi_H)$ – тензорная гармоника, зависящая от углов ϑ_H, φ_H ориентации внешнего поля

$$\langle U_q^2 \rangle = U_{SLJ:SLJ}^{(2)} \left[\frac{2J(2J-1)}{(2J+3)(2J+2)(2J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} K_J(x), \quad (9.44)$$

$$K_J(x) = \frac{1}{J(2J-1)} \left\{ 2J(J+1) - 3J \coth \frac{x}{2J} B_J(x) \right\}, \quad (9.45)$$

где $B_J(x)$ – функция Бриллюэна, $x = \frac{gJ\mu_B H}{kT}$, причем $K_J(x \rightarrow 0) \rightarrow 1$.

Выражение (9.41) с учетом (9.43 – 9.45) позволяет, в частности, рассчитать вклад редкоземельных ионов в эффект Коттона – Мутона.

В отсутствие магнитного поля, но при наличии КП в высокотемпературном ($kT \gg V_{cf}$) приближении получаем

$$\langle U_q^2(J) \rangle = + \frac{2\sqrt{7}}{5\sqrt{15}} \frac{B_{2q}}{kT} \left(U_{SLJ:SLJ}^{(2)} \right)^2. \quad (9.46)$$

Рассматриваемый механизм оптической анизотропии может приводить к вкладам в двупреломление $\Delta n \sim 10^{-2}$ ($\lambda \sim 0.6\mu$).

Отметим, что принципиальным условием появления анизотропии поляризуемости в рассматриваемом механизме является наличие орбитальной дипольной поляризации $\langle \mathbf{L} \rangle \neq 0$, или «квадрупольной» поляризации $\langle U_q^2(J) \rangle \neq 0$, $\langle 3\hat{J}_m\hat{J}_n - J(J+1) \rangle \neq 0$ основного состояния, обусловленных или внешним магнитным полем или кристаллическим полем решетки.

Естественно, что для таких ионов, как Eu^{2+} , Gd^{3+} с конфигурацией $4f^7$, а также Mn^{2+} , Fe^{3+} с конфигурацией $3d^5$, имеющих орбитально невырожденное состояние (терм 8S и 6S соответственно), $L = 0$ и, следовательно, рассматриваемый механизм не приводит к анизотропии поляризуемости. Для них основную роль будет играть поляризация возбужденных состояний.

Ниже мы на примере ионов Fe^{3+} , точнее октаэдрических комплексов FeO_6^{9-} , рассмотрим влияние различных взаимодействий в возбужденных состояниях на появление анизотропии поляризуемости ионов S -типа.

9.6. Поляризуемость окта-комплексов на основе Fe^{3+}

Рассмотрим вклад разрешенных межконфигурационных переходов типа электродипольных $3d^5: ^6S \rightarrow 3d^4 4p: ^6P$ в ионах Fe^{3+} или межконфигурационных переходов типа $^6A_{1g} \rightarrow ^6T_{1u}$, включая p - d -переходы с переносом заряда в октаэдрических комплексах FeO_6^{9-} . Теоретический анализ в обоих случаях подобен, поскольку кристаллическим термам A_1 и T_1 можно приписать эффективный орбитальный момент $L = 0$ и $L = 1$ соответственно. Нас будет интересовать влияние на анизотропию поляризуемости ионов Fe^{3+} различных взаимодействий в возбужденных состояниях типа $^6T_{1u}$:

1. *Зеемановское взаимодействие*

$$V_Z = \mu_B \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i + 2 \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \right) \mathbf{H};$$

2. *Спин-орбитальное взаимодействие*

$$V_{so} = \lambda (\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}});$$

3. *Некубическое кристаллическое поле*, которое для T_1 -термов может быть представлено в виде эффективного гамильтониана

$$V_{lscf} = \sum_{i=\alpha\beta} B_{\alpha\beta} (\widetilde{\hat{L}_\alpha \hat{L}_\beta} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta}),$$

где $B_{\alpha\beta} = B_{\beta\alpha}$ – параметры некубического КП,
 $\widetilde{\hat{L}_\alpha \hat{L}_\beta} = \frac{1}{2}(\hat{L}_\alpha \hat{L}_\beta + \hat{L}_\beta \hat{L}_\alpha);$

4. *Обменное взаимодействие* с окружающими парамагнитными ионами, описываемое для ${}^6T_{1u}$ -терма эффективным гамильтонианом

$$V_{ex} = -2 \sum_j \hat{I}(j) (\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}(j)),$$

где $\hat{I}(j) = I_0(j) + \sum_{i=\alpha\beta} I_{\alpha\beta}(j) (\widetilde{\hat{L}_\alpha \hat{L}_\beta} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta})$, и мы ограничились для простоты случаем окружающих S -ионов, или ионов с орбитально невырожденным основным состоянием;

5. *Обменно-релятивистские взаимодействия*, включающие спин-спиновый антисимметричный обмен Дзялошинского – Мория

$$V_{DM} = \mathbf{d}(mn) [\mathbf{S}(m) \times \mathbf{S}(n)], \quad (9.47)$$

изотропные, антисимметричные и симметричные анизотропные обменные поправки к локальной (одноцентровой) спин-орбите

$$\Delta V_{so}(m) = \lambda^{(0)}(m) \mathbf{L}(m) \cdot \mathbf{S}(m) + (\boldsymbol{\lambda}(m) \cdot [\mathbf{L}(m) \times \mathbf{S}(m)]) + \mathbf{L}(m) \boldsymbol{\lambda}_{mm}^{\leftrightarrow} \mathbf{S}(m), \quad (9.48)$$

эффективное нелокальное (двухцентровое) спин-орбитальное взаимодействие (*спин – чуждая орбита*)

$$\Delta V_{so}(mn) = \lambda^{(0)}(mn) \mathbf{L}(m) \cdot \tilde{\mathbf{S}}(n) + (\boldsymbol{\lambda}(mn) \cdot [\mathbf{L}(m) \times \tilde{\mathbf{S}}(n)]) + \mathbf{L}(m) \boldsymbol{\lambda}_{mn}^{\leftrightarrow} \tilde{\mathbf{S}}(n), \quad (9.49)$$

где

$$\hat{S}_q(mn) = \hat{S}_q(n) + \gamma \left[\hat{V}^2(S(m)) \times S^1(n) \right]_q^1 + \gamma \sum_{q_1, q_2} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ q_1 & q_2 & q \end{bmatrix} \cdot \hat{V}_{q_1}^2(S(m)) \cdot S_{q_2}(n), \quad (9.50)$$

где $V_q^2(S)$ – неприводимый тензорный оператор 2-го ранга, γ – численный коэффициент.

Все эти взаимодействия приводят к анизотропии поляризуемости за счет нескольких эффектов:

- а) влияния на энергию (расщепление) возбужденных ${}^6T_{1u}$ -термов;
- б) смешивания различных ${}^6T_{1u}$ -термов;
- в) смешивания ${}^6T_{1u}$ -термов и ${}^{2S+1}\Gamma$ -термов с различными S и Γ , а значит, появления вклада «запрещенных» переходов.

На практике вклад различных эффектов может быть сравнимым, однако мы ограничимся анализом только первого из них, связанного с расщеплением ${}^6T_{1u}$ -термов под влиянием различных возмущений.

1. Зеемановское взаимодействие. Прежде всего отметим, что спиновая часть V_Z в первом приближении приводит только к вкладу в изотропную часть поляризуемости

$$\Delta\alpha_0^0 = \frac{2\mu_b}{\sqrt{3}\hbar} |\langle s \| d \| p \rangle|^2 \frac{\partial F_0}{\partial \omega_0} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{H}),$$

где $|\langle s \| d \| p \rangle|^2$ – сила линии перехода. Орбитальная часть V_Z дает вклад в вектор микрогирации

$$\Delta\alpha_q^1 = \frac{2\mu_b g_L}{\sqrt{3}\hbar^2} |\langle s \| d \| p \rangle|^2 \frac{\partial F_1}{\partial \omega_0} H_q, \quad (9.51)$$

т. е. приводит к различию показателей преломления для волн с правой и левой круговой поляризацией. На рис. 9.12 *a* представлена схема переходов с правой и левой поляризацией света при наличии внешнего магнитного поля для перехода без изменения спинового состояния. Различие энергии переходов приводит к различию показателей преломления n_+ и n_- .

2. Спин-орбитальное взаимодействие. Учет V_{so} приводит к расщеплению ${}^6T_{1u}$ -терма на три мультиплета с эффективным моментом $J = 3/2; 5/2; 7/2$ и энергией

$$\Delta E_J = \frac{\lambda}{2} \left[J(J+1) - 2 - \frac{35}{4} \right].$$

Расчет показывает, что V_{so} дает вклад в вектор микрогирации

$$\Delta\alpha_q^1 = -\frac{\sqrt{2}\lambda}{3\hbar^2} |\langle s \| d \| p \rangle|^2 \frac{\partial F_1}{\partial \omega_0} \langle S_q \rangle, \quad (9.52)$$

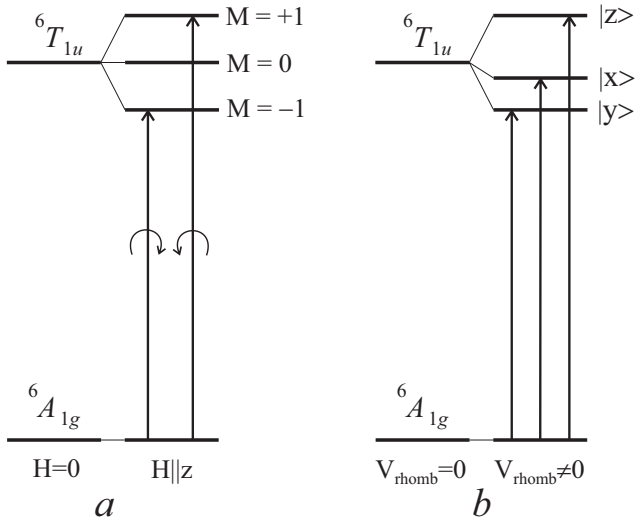


Рис. 9.12. Схема переходов ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^6T_{1u}$ с правой и левой поляризацией при наличии внешнего магнитного поля (a). Схема переходов ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^6T_{1u}$ при наличии низкосимметричного (ромбического) КП в возбужденном состоянии ${}^6T_{1u}$ (b). Для простоты указаны только переходы без изменения спинового состояния

приводящий к так называемому *диамагнитному* или «А-вкладу» в циркулярные магнитооптические эффекты. Отметим, что выражение (9.52) можно получить из (10.15) заменой внешнего магнитного поля \mathbf{H} на эффективное магнитное поле

$$\mathbf{H} = \frac{\lambda}{g_L \mu_b} \langle \mathbf{S} \rangle ,$$

действующее только на орбитальное движение.

3. Некубическое кристаллическое поле (НКП). В первом порядке НКП дает вклад только в симметричную анизотропную часть поляризуемости

$$\Delta \alpha_{mn}^s = -\frac{1}{3\sqrt{5}} |\langle s || d || p \rangle|^2 \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial F_2}{\partial \omega_0} B_{mn} \quad (9.53)$$

и, соответственно, в оптическую анизотропию или линейное двупреломление и дихроизм. Рис. 9.12*b* иллюстрирует появление различия коэффициентов преломления n_1, n_2, n_3 для волн, поляризованных по x -, y -, z -осям в системе координат, совпадающей с главными осями тензора B_{mn} параметров НКП. НКП в комплексах FeO_6^{9-} можно связать с искажениями комплекса от идеального октаэдра, характеризуемыми тензором деформации (3.77). В линейном приближении для параметров НКП имеем

$$B_{mn} = \begin{cases} b_E \varepsilon_{mn}, & m = n; \\ b_{T_2} \varepsilon_{mn}, & m \neq n; \end{cases}$$

где b_E, b_{T_2} – константы так называемой ян-теллеровской связи для деформаций E_g -типа (изменение длин связей Fe–O) и T_{2g} -типа (изменение углов связей O–Fe–O) соответственно. В рамках такой «деформационной» модели с учетом (9.53) получим

$$\Delta \alpha_{mn}^s = \begin{cases} p_E \varepsilon_{mn}, & m = n; \\ p_{T_2} \varepsilon_{mn}, & m \neq n; \end{cases}$$

где p_E, p_{T_2} – упругооптические параметры. На рис. 9.13 представлены результаты подгонки экспериментальных данных по двупреломлению ортоферритов $RFeO_3$ в ab -плоскости в рамках деформационной модели²², которые наглядно показывают нетривиальную связь двупреломления с искажениями перовскитной структуры, точнее – с деформациями октаэдров FeO_6 и их пространственной ориентацией в элементарной ячейке орторомбических ортоферритов.

4. Обменное взаимодействие с окружающими парамагнитными ионами. Чисто спиновый орбитально изотропный обмен: возбужденный ион/комплекс/ Fe^{+3} – окружающие парамагнитные ионы с орбитально невырожденным основным состоянием, дает вклад только в изотропную поляризуемость

$$\Delta\alpha_0^0 = -\frac{2}{\sqrt{3}\hbar^2} |< s || d || p >|^2 \frac{\partial F_0}{\partial \omega_0} \sum_j I_0(j) \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}(j) \rangle, \quad (9.54)$$

где $\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}(j) \rangle$ – термодинамическое среднее, называемое параметром ближнего магнитного порядка. В магнетиках наличие вклада (9.54) в изотропное преломление приводит к появлению своеобразной температурной зависимости коэффициента преломления и поглощения вблизи температуры магнитного упорядочения. Орбитально анизотропный обмен представляет собой своеобразный спин-зависимый вклад в некубическое КП. Соответствующий вклад в поляризуемость имеет вид, полностью аналогичный (9.53) с заменой

$$B_{mn} \rightarrow -2 \sum_j I_{mn}(j) \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}(j) \rangle.$$

²²Москвин А. С., Латыпов Д. Г., Гудков В. Г. Природа двупреломления и упругооптические свойства ортоферритов // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. С. 413.

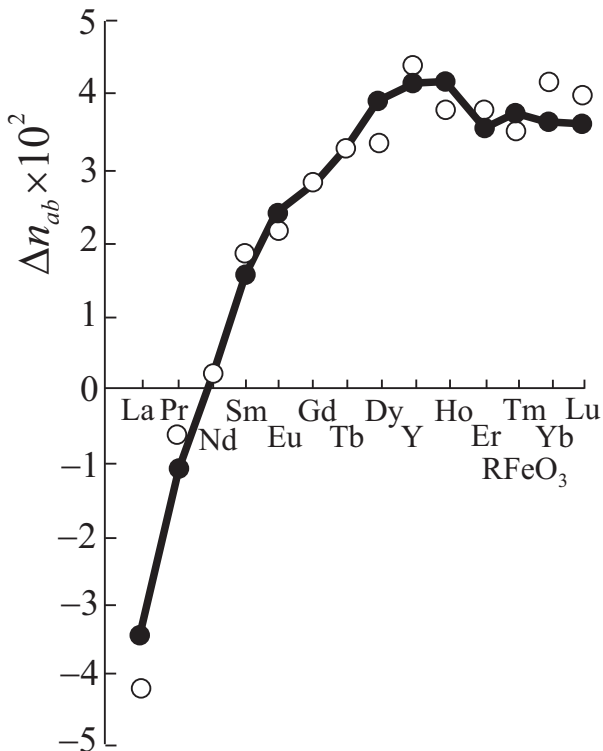


Рис. 9.13. Двупреломление в ab -плоскости ортоферритов $R\text{FeO}_3$: открытые кружки – экспериментальные данные, черные кружки и сплошная линия – результаты подгонки в деформационной модели при $P_E = 6.2n_0$, $P_E = 4.0n_0$, где $P_{E,T_2} = 4\pi N \left(\frac{n_0^2 + 2}{3} \right)^2 p_{E,T_2}$

Таким образом, орбитально анизотропный обмен в возбужденных состояниях ${}^6T_{1u}$ будет приводить к спин-зависимому вкладу в оптическую анизотропию.

5. Обменно-релятивистские взаимодействия и циркулярная магнитооптика. Циркулярная магнитооптика (циркулярное двупреломление и дихроизм) определяется аксиальным вектором гирации $\mathbf{g} = \sum_i \boldsymbol{\alpha}(i)$. Так, фарадеевское вращение Θ_F в некубических кристаллах может быть записано в виде

$$\Theta_F = A(\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}), \quad (9.55)$$

где \mathbf{n} – единичный вектор распространения света, A – фактор, зависящий от направления распространения света и его поляризации, а также главных значений коэффициента преломления. Вектор гирации имеет те же свойства симметрии, что и магнитный момент, или вектор ферромагнетизма \mathbf{F} , что позволяет представить его в виде

$$\mathbf{g} = \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\alpha}} \mathbf{F} + \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\gamma}} \mathbf{H}_{ext}, \quad (9.56)$$

т. е. суммы ферромагнитного и диамагнитного вкладов соответственно. Однако в *слабых ферромагнетиках* некоторые «ортогональные» компоненты векторов ферромагнетизма \mathbf{F} и антиферромагнетизма \mathbf{G} имеют одинаковые свойства симметрии, что указывает на существование в них специфического «антиферромагнитного» вклада в вектор гирации

$$\Delta \mathbf{g} = \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\beta}} \mathbf{G}, \quad (9.57)$$

а значит, в магнитооптические эффекты Фарадея и Керра. Так, в орторомбических слабых ферромагнетиках – ортоферритах типа YFeO_3 – отличны от нуля компоненты β_{xz} и β_{zx} тензора $\overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\beta}}$. Соотношение $F \ll G$, типичное для слабых ферромагнетиков, указывает на, возможно, существенный

антиферромагнитный вклад в вектор гирации даже при относительно малой величине компонент тензора $\overset{\leftrightarrow}{\beta}$. С учетом внешнего магнитного поля, локального и нелокального спин-орбитального взаимодействия представим вклад в вектор гирации разрешенного перехода ${}^6A_{1g} - {}^6T_{1u}$ в октаэдрическом комплексе FeO_6 как

$$\begin{aligned} \mathbf{g} = & \left(\frac{n_0^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{2\pi e^2 f_{AT}}{m\omega_0} \frac{\partial F_1(\omega, \omega_0)}{\partial \omega_0} \times \\ & \times (-N\beta_e \mathbf{H}_{ext} + \lambda_{eff} \sum_m \langle \mathbf{S}_m \rangle + \\ & + \sum_{m>n} \lambda_{mn}^{(0)} \langle \mathbf{S}_n \rangle - \sum_{m>n} [\lambda_{mn} \times \langle \mathbf{S}_n \rangle] + \sum_{m>n} \overset{\leftrightarrow}{\lambda}_{mn} \langle \mathbf{S}_n \rangle), \quad (9.58) \end{aligned}$$

где N – число кластеров FeO_6 в единице объема, f_{AT} и $\hbar\omega_0$ – сила осциллятора и энергия ${}^6A_{1g} - {}^6T_{1u}$ -перехода, $F_1(\omega, \omega_0)$ – дисперсионный фактор. Очевидно, что нетривиальный антиферромагнитный вклад в вектор гирации определяется нелокальными анизотропными спин-орбитальными взаимодействиями, т. е. взаимодействиями *спин – чужая орбита*, причем спин-орбитальный аналог взаимодействия Дзялошинского – Мория дает вклад в антисимметричную часть тензора $\overset{\leftrightarrow}{\beta}$, а симметричное анизотропное спин-орбитальное взаимодействие – в симметричную часть тензора $\overset{\leftrightarrow}{\beta}$. Экспериментальные исследования эффекта Фарадея в слабом ферромагнетике YFeO_3 позволили выделить ферро- и антиферромагнитный вклады в вектор гирации и доказать доминирующую роль антисимметричного антиферромагнитного вклада, что можно рассматривать как экспериментальное подтверждение важной роли взаимодействия *спин – чужая орбита*, особенно спин-орбитального аналога взаимодействия Дзялошинского – Мория.

Глава 10

Сильнокоррелированные системы

К сильнокоррелированным системам обычно относят соединения на основе элементов с частично заполненными внутренними электронными $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -оболочками (переходные элементы), $4f$ -оболочками (редкоземельные элементы) и $5f$ -оболочками (актиниды). Общей особенностью этих систем является сильное взаимодействие соответствующих электронов и их более или менее ярко выраженный локализованный характер. Теоретическое и экспериментальное исследование сильнокоррелированных систем представляет сегодня одно из наиболее актуальных направлений физики конденсированного состояния. Теоретические подходы к электронной структуре концентрируются на разработке различных эффективных моделей типа модели Хаббарда, модели Андерсона, s - $d(f)$ -модели, псевдоспиновой модели, основанных так или иначе на выделении набора активных валентных состояний. Так называемые первопринципные, или *ab initio*, подходы к расчетам электронной структуры сильнокоррелированных систем основаны на попытках обобщения одноэлектронной зонной теории прежде всего в рамках теории функционала электронной плотности (DFT – *density functional theory*).

10.1. Классификация сильнокоррелированных систем

Электронная структура состояний валентной зоны и зоны проводимости, природа диэлектрической щели силь-

нокоррелированных соединений на основе переходных элементов типа $3d$ -окислов остаются до сих пор предметом дискуссий.

В терминах локализованных состояний для таких систем важнейшее значение имеют низкоэнергетические состояния и переходы с переносом заряда типа анион – катион $2p$ – $3d$ и катион – катион $3d$ – $3d$, в частности, соотношение между соответствующими энергиями Δ_{pd} и Δ_{dd} . Легко видеть, что в простейшем приближении для эквивалентных $3d$ -ионов с конфигурацией $3d^N$ энергия $3d$ – $3d$ переноса заряда $3d^N$ – $3d^N \rightarrow 3d^{N-1}$ – $3d^{N+1}$ равна корреляционной энергии $\Delta_{dd} = F_0 = U_d$. Согласно классификации Заанена, Саватского и Аллена²³ соединения на основе переходных элементов типа $3d$ -окислов подразделяются на несколько типов:

1. *Мотт-халлбардовские изоляторы*, для которых энергия корреляции $U_d < \Delta_{pd}$, при этом диэлектрическая щель $E_{gap} \approx U$ определяется d – d -переходами с переносом заряда. Оба типа носителей, электроны и дырки, имеют преимущественно d -характер и относительно большую эффективную массу;

2. *Полупроводники (изоляторы) с переносом заряда*, для которых $U_d > \Delta_{pd}$, при этом диэлектрическая щель $E_{gap} \approx \Delta$ определяется p – d -переходами с переносом заряда. Электроны имеют преимущественно d -характер и относительно большую эффективную массу, тогда как лигандные (L) дырки имеют преимущественно p -характер и относительно малую эффективную массу;

3. *Изоляторы промежуточного типа*, для которых $U_d \sim \Delta_{pd}$, при этом диэлектрическая щель E_{gap} определяется наложением p – d - и d – d -переходов с переносом заряда;

²³ Zaanen J., Sawatzky G. A., and Allen J. W. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 55. P. 418.

4. Зонные металлы *d*-типа, для которых $U_d \approx 0$;
5. Зонные металлы *p*-типа, для которых $\Delta_{pd} < W/2$ (W – ширина *p*-зоны);
6. Соединения промежуточного типа с сильными флуктуациями между состояниями d^n , d^{n+1} , $d^n L$, $d^{n+1} L$ на уровне Ферми.

Конечно, эта классификация не учитывает многих важных факторов, таких как наличие различных орбитальных состояний и кристаллического поля, эффектов электронной и решеточной релаксации, формирование связанных электронно-дырочных пар – ЕН-димеров, а также специфических электронных состояний типа электронно-дырочной Бозе-жидкости.

10.2. Теория функционала электронной плотности

Электронные состояния в сильнокоррелированных $3d$ -оксидах проявляют как эффекты сильной локализации, так и дисперсионные особенности. Одним из принципиальных подходов к решению этой проблемы является ограничение малыми многоэлектронными кластерами, внедряемыми в кристалл с построением на этой основе эффективных гамильтонианов, способных воспроизвести энергию и дисперсию важнейших возбуждений всего кристалла. Несмотря на некоторые ограничения, этот метод дает не только простую наглядную картину формирования электронной структуры и энергетического спектра, но и позволяет проводить надежные полуквантитативные расчеты.

Однако в последние десятилетия физика конденсированного состояния столкнулась со все расширяющимся потоком так называемых *ab initio* расчетов электронной структуры и физических свойств сильнокоррелированных

систем типа $3d$ -соединений на основе теории функционала плотности (DFT). Современная формулировка техники DFT основана на работах Хоэнберга и Кона и Кона и Шэма. Уравнения Кона–Шэма были положены в основу математической модели большинства современных методов электронных расчетов в атомах, молекулах, конденсированных средах, поверхности твердых тел, наноматериалах, а также в искусственных структурах.

Среди исследователей, наиболее часто цитируемых за период 1980–2010 гг., первый Perdew (65 757 цитирований) и третий Веске (62 581 цитирование) являются теоретиками в области DFT.

Хоэнберг и Кон²⁴ показали, что энергия основного состояния неоднородного газа взаимодействующих электронов является однозначным функционалом электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, который был представлен Коном и Шэмом²⁵ в виде

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) + \\ + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (10.1)$$

где $T[\rho(\mathbf{r})]$ – кинетическая энергия, $V_{ext}(\mathbf{r})$ – внешний потенциал (потенциал ядер или ионных остовов), третье слагаемое описывает кулоновскую энергию Хартри, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ является обменно-корреляционной энергией. На практике электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$ выражают через одноэлек-

²⁴ *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. 1964. Vol. 136. P. B864.

²⁵ *Kohn W., Sham J.L.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. P. A1133.

тронные орбитали Кона – Шэма в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (10.2)$$

где суммирование идет по занятым одноэлектронным состояниям. Варьирование по одноэлектронным орбиталям приводит к системе уравнений Кона – Шэма

$$\left[-\Delta^2 - \sum_n \frac{2Z_n}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (10.3)$$

записанных в атомной системе единиц. Здесь \mathbf{R}_n – радиус-вектор ядра с зарядом Z_n , а ϵ_i – множители Лагранжа, образующие спектр энергий «одночастичных состояний» Кона – Шэма. Обменно-корреляционный потенциал V_{xc} является функциональной производной

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (10.4)$$

Отметим, что орбитали Кона – Шэма $\phi_i(\mathbf{r})$ не являются истинными одноэлектронными волновыми функциями, а энергии ϵ_i , зависящие от заселенностей орбиталей, не имеют точного физического смысла, так что анализ возбуждений в теории функционала электронной плотности, мягко говоря, проблематичен.

В приближении локальной плотности (LDA – *local density approximation*) обменно-корреляционная энергия представляется в виде интеграла

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (10.5)$$

где одноэлектронная обменно-корреляционная энергия $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ зависит только от локального значения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Наиболее популярным является так называемое X_α -приближение Слэтера, в котором

$$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{2}\alpha 3(3/4\pi)^{1/3}\rho(\mathbf{r})^{1/3},$$

причем $\alpha = 2/3$ соответствует значению для электронного газа.

Для спин-поляризованных систем используется приближение локальной спиновой плотности (LSDA), в котором

$$E_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})). \quad (10.6)$$

Обменно-корреляционный потенциал V_{xc} в приближении LSDA записывают в виде

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = v_0[\rho(\mathbf{r})] + \Delta v[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r})](\hat{\sigma} \cdot \frac{\mathbf{m}(\mathbf{r})}{|\mathbf{m}(\mathbf{r})|}), \quad (10.7)$$

где $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ – плотность спинового магнитного момента, $\hat{\sigma}$ – вектор-матрица Паули. Другими словами, в приближении LSDA постулируется действие на каждый электрон большого спин-магнитного поля $\propto (v^\uparrow - v^\downarrow)$, где $v^{\uparrow,\downarrow}$ – локальные LSDA спин-*up* и спин-*down* потенциалы. Приближение LSDA требует не только большой осторожности при описании спиновых и спин-орбитальных корреляций, но и может приводить к нефизическим результатам, в частности, при описании структуры атомных термов. Так, приближение LSDA приводит к нефизическому расщеплению состояний триплетного терма 3S конфигурации $1s2s$ свободного атома гелия с $M_S = 0$ и $M_S = 1$, формально различающихся распределением спиновой плотности и, наоборот, нефизическому вырождению состояний $M_S = 0$ три-

плетного 3S - и синглетного 1S -термов. В целом использование приближения LSDA для описания спиновых и магнитоупорядоченных систем кажется проблематичным, хотя и не исключает получения «правдоподобных» или даже правильных результатов, в частности, величин локальных магнитных моментов.

Стандартный LSDA-метод не дает адекватного описания систем локализованных электронов с сильными корреляциями, в частности, из-за неполной компенсации вкладов кулоновской и обменной энергий в LSDA-функционале, т. е. появлении паразитных эффектов «самодействия» (SI – *self-interaction*). Роль этих эффектов существенно возрастает по мере локализации электронных состояний, приводя даже к качественно неправильным результатам. Действительно, в отличие от метода Хартри–Фока, в котором обменно-корреляционная энергия для любой выделенной одноэлектронной орбитали в точности компенсирует соответствующую кулоновскую энергию Хартри, приближение L(S)DA предполагает движение электрона в некотором среднем поле, создаваемом всеми электронами системы, в том числе и самим выделенным электроном, что и приводит к эффекту «самодействия».

В настоящее время предложены различные варианты учета этого паразитного эффекта. Так, в методе SIC-LDA (SIC – *self-interaction correction*) эффективный потенциал для i -й занятой орбитали записывается в виде

$$V_i(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[\rho](\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) - V_H[\rho_i](\mathbf{r}) - V_{xc}[\rho_i](\mathbf{r}), \quad (10.8)$$

где V_{ext}, V_H, V_{xc} – внешний, кулоновский и обменно-корреляционный потенциалы, ρ и $\rho_i = |\phi_i(\mathbf{r})|^2$ – полная и i -я электронная плотность соответственно. В результате общий одноэлектронный потенциал становится орбитально-зависимым. Одноэлектронные энергии LSDA не дают пра-

вильного описания энергий возбужденных состояний. Теорема Кона – Шэма, на основе которой получены «собственные значения», не дает никаких указаний относительно связи этих энергий, более того, и DFT-, и L(S)DA-теории «работают», строго говоря, только для основного состояния системы электронов. В 3d-системах фактически рассматривается только одно «предельно хундовское» состояние – с максимально возможными значениями проекций спинowego и орбитального момента отдельных электронов.

В приближении LDA+U к гамильтониану LSDA явно добавляется слагаемое с локальным межэлектронным кулоновским взаимодействием электронов незаполненных nd -, nf -оболочек (хаббардовское слагаемое):

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i,m,m',\sigma} \{ [U\delta_{mm'} + U'(1 - \delta_{mm'})] \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'\sigma} + \\ + (U' - J) \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'\sigma} \end{aligned} \quad (10.9)$$

($U' = U - 2J$). Однако при этом возникает, строго говоря, неразрешимая проблема двойного учета (DC – *double counting*) кулоновского взаимодействия, так что полный одночастичный гамильтониан \hat{H}_{LDA+U} представляют в виде

$$\hat{H}_{LDA+U} = \hat{H}_{LDA} - \hat{H}_{DC} + \hat{H}_{Coul}, \quad (10.10)$$

где \hat{H}_{LDA} – гамильтониан Кона – Шэма в приближении LDA, \hat{H}_{Coul} – гамильтониан кулоновского взаимодействия,

$$\hat{H}_{DC} = \sum_{inlm\sigma} F^0(n_l - \frac{1}{2}) \hat{n}_{inlm\sigma} \quad (10.11)$$

есть гамильтониан, приближенно описывающий поправки к энергии атомных nl -орбиталей за счет кулоновского взаимодействия. Стандартное приближение LDA+U обычно

сильно переоценивает электронные корреляции для nd -, nf -электронов, пренебрегая электронными корреляциями для других групп электронов, например, $2p$ -электронов кислорода в оксидах, энергия кулоновского взаимодействия для которых ($F_0 \approx 5 \text{ eV}$, $F_2 \approx 6 \text{ eV}$) составляет заметные величины. Как и LSDA, метод LSDA+U основан на приближении эффективного поля, использование которого в задачах с орбитальным (квази)вырождением оставляет открытым вопрос о возможности количественного учета локальных орбитальных корреляций. Эффективный одночастичный потенциал в LSDA+U-методе заведомо предполагает наличие определенного орбитального упорядочения. В этом плане LSDA+U-метод сталкивается с трудностями даже при воспроизведении хорошо известной структуры термов простейших многоэлектронных конфигураций. LSDA+U-метод в его нынешнем варианте является одноконфигурационным, что оставляет открытым вопрос учета эффектов смешивания конфигураций, представляющих во многих случаях основной вид локальных корреляций. В целом LSDA+U-метод не учитывает квантовых флуктуаций, что существенно ограничивает возможности учета тонких эффектов высших порядков теории возмущений (обменные и обменно-релятивистские взаимодействия, спиновая анизотропия ...), формирование которых связано прежде всего с квантовыми флуктуациями.

Корректное описание электронной структуры сильнокоррелированных атомных систем возможно только в рамках моделей, последовательно учитывающих внутриатомные корреляции. Различные одноэлектронные модели (LDA, LSDA, SIC-LSDA, LSDA+U), так или иначе основанные на теории функционала плотности, могут приводить к искаженной картине электронной структуры и энергетического спектра. Систематической ошибкой таких подходов является введение эффективного одночастично-

го спинowego (LSDA) и орбитального (LSDA+U) внутриатомных молекулярных полей для описания корреляционных эффектов. Величина полей определяется чисто внутриатомными параметрами (J и U соответственно), а ориентация фактически задается «извне», что приводит к радикальному нарушению симметрии и известных принципов формирования многоэлектронной структуры атома. В результате эти приближения приводят к ряду нефизических эффектов, в частности, аномально сильному влиянию спиновой структуры на электронную структуру и непреодолимым трудностям при расчетах неколлинеарных спиновых структур, включая расчет электронной структуры парамагнитного состояния магнетиков. Пренебрежение квантовыми флуктуациями существенно ограничивает возможности количественного анализа «тонких» эффектов магнитной анизотропии, межатомного обменного взаимодействия, взаимодействия Дзялошинского – Мориа, магнитоэлектрических взаимодействий, хотя в литературе можно найти многочисленные примеры расчета подобных эффектов.

Тем не менее, LSDA-энергии широко используются для описания и интерпретации электронных свойств, включая и возбужденные состояния. Это кажется вполне разумным для диэлектриков типа ZnO или GaN с большой величиной запрещенной щели, тогда как для сильнокоррелированных систем типа моттовских изоляторов, для которых электронные d -состояния лежат вблизи уровня Ферми, это может быть абсолютно неприемлемым. Действительно, в первом случае даже относительно большие погрешности в энергии полностью заполненных d -состояний не приводят к драматическим последствиям при расчете свойств, связанных с расчетом полной энергии, тогда как для моттовских изоляторов это грозит качественно неверными выводами о металлических свойствах изоляторов (купраты),

отсутствии магнитного порядка для антиферромагнетиков и т. д. Другими словами, различные варианты DFT-LSDA-подхода могут быть вполне приемлемы для описания «глобальной» электронной структуры полностью заполненных оболочек в масштабе ~ 10 эВ, а также «глобальных» физических свойств, слабо зависящих от сильных внутриатомных корреляций, и требуют серьезных модификаций при описании валентных электронных состояний в масштабе от нескольких эВ и менее. Один из наиболее популярных вариантов модификации DFT-LSDA-подхода для описания валентных электронных состояний сильнокоррелированных систем предполагает:

- 1) построение одночастичных функций Ванье для набора «актуальных» состояний на основе одноэлектронных DFT-LSDA зонных состояний;
- 2) построение модельного гамильтониана на базисе функций Ванье;
- 3) расчет экранированных кулоновских взаимодействий с помощью DFT-метода.

Объединение одноэлектронного приближения LDA с теорией динамического среднего поля (DMFT) привело более десяти лет назад к созданию нового метода LDA+DMFT, считающегося сегодня наиболее перспективным в теории сильнокоррелированных систем.

Расчеты в этом приближении начинаются с расчета одноэлектронной зонной структуры приближения LDA. На следующем этапе, после выделения nd , nf электронных состояний, вводят гамильтониан локального кулоновского взаимодействия, как правило, в форме взаимодействия «плотность – плотность» с параметрами, подбираемыми для лучшего согласия с экспериментом или результатами других методов. Затем гамильтониан

$$\hat{H}_{LDA+DMFT} = \sum_{m,m'} \sum_{\mathbf{k},\sigma} \hat{c}_{\mathbf{k},m,\sigma}^\dagger \epsilon_{\mathbf{k},m,m'}^{LDA} \hat{c}_{\mathbf{k},m',\sigma} + \hat{H}_{Coul} \quad (10.12)$$

рассматривается методом DMFT, для чего кулоновское взаимодействие на всех узлах, кроме выделенного, заменяется собственно-энергетической частью (*self-energy*) функции Грина. Электроны взаимодействуют только на выделенном узле, а в остальном движутся по решетке, формируемой эффективными атомами без межэлектронного взаимодействия. Фактически задача сводится к однопримесной со специально подобранными параметрами, или динамическими полями, находимыми из условия самосогласования, и решается численно с помощью различных методов, в частности, квантового метода Монте–Карло. К достоинствам метода LDA+DMFT относят:

- 1) возможность расчета электронных свойств сильнокоррелированных систем с точностью, сравнимой с точностью метода LDA для слабокоррелированных систем;
- 2) возможность расчета спектра возбужденных состояний, рассматриваемых как результат перенормировки одночастичных состояний метода LDA;
- 3) метод допускает расчет спектральных и корреляционных функций, а значит, и широкого набора различных физических величин.

Вместе с тем приближение LDA+DMFT не только наследует основные недостатки приближения LDA и LDA+U, но и добавляет свои. В частности, это касается проблемы выделения сильнокоррелированных nd , nf электронных состояний, использования подгоночных параметров кулоновских и обменных взаимодействий вместо их первопринципных расчетов. Наконец, реализация приближения LDA+DMFT требует очень больших компьютерных мощностей. Отметим, что в рамках метода LDA+DMFT пока не удается добиться адекватного описания многих важнейших физических свойств сильнокоррелированных систем, в частности, оптических свойств, которые, как правило, указывают на существенно локализо-

ванный характер состояний, активных как во внутриатомных d - d -переходах (*crystal-field transitions*), так и в p - d - и d - d -переходах с переносом заряда.

10.3. Базовые модели и гамильтонианы

10.3.1. Спиновые модели

Исторически первая спиновая модель Гейзенберга связана с чисто квантовым эффектом обменного взаимодействия (Гейзенберг, 1927). В случае двух электронов это взаимодействие описывается спиновым оператором (спин-гамильтонианом)

$$H = -2I_{12}(\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2), \quad (10.13)$$

где $\hat{\mathbf{s}}_{1,2}$ – спиновые операторы (матрицы Паули) для $s=1/2$, I_{12} – обменный интеграл. В простейшей модели спиновые операторы можно рассматривать как классические векторы, тогда легко видеть, что при $I_{12} > 0$ обменное взаимодействие «предпочитает» параллельную (ферромагнитную) ориентацию спинов, а при $I_{12} < 0$ – антипараллельную (антиферромагнитную) ориентацию. Изотропный билинейный обмен (10.13) является эффективным магнитным взаимодействием, если учесть связь спина и магнитного момента электрона $\boldsymbol{\mu} = \gamma\hat{\mathbf{S}}$, где $\gamma = -g_S\mu_B$ представляет собой гиромагнитное отношение. В кристаллах с решеткой, в узлах которой локализованы спины $\hat{\mathbf{S}}$, гейзенберговский обмен примет вид

$$H = -2 \sum_{i>j} I_{ij}(\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j), \quad (10.14)$$

причем обменные интегралы I_{ij} , как правило, резко падают с расстоянием между узлами, что часто дает основание ограничиваться учетом взаимодействия ближайших

(nn) или следующих за ближайшими (nnn) соседей. Учет внешнего магнитного поля \mathbf{H} производится включением в полный спин-гамильтониан «зеemanовского» взаимодействия

$$H_Z = -\gamma \sum_i (\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}_i). \quad (10.15)$$

Гейзенберговский обмен является основным механизмом магнитного упорядочения в подавляющем большинстве магнитных материалов. Параметром порядка при этом выступает средний спин $\langle \hat{\mathbf{S}} \rangle$ или магнитный момент. При определенной критической температуре $T_{C,N}$ в них происходит фазовый переход из высокотемпературного неупорядоченного парамагнитного состояния в низкотемпературное магнитоупорядоченное (ферро-, антиферро-, ферримагнитное и др.) состояние. Величина

$$T_{C,N} = \frac{2zS(S+1)}{3k_B} I$$

определяется значением обменного интеграла, z – число ближайших соседей.

Поведение различных физических свойств (теплоемкость, магнитная восприимчивость и т. д.) вблизи $T_{C,N}$ (критическое поведение) у различных гейзенберговских магнетиков имеет универсальный характер. Важным свойством изотропных гейзенберговских систем является наличие бесщелевой акустической моды (ветви) возбуждений – спиновых волн, или магнонов, представляющих собой волны спиновых отклонений.

В наиболее общем виде гамильтониан анизотропного билинейного гейзенберговского взаимодействия имеет вид (XYZ -модель)

$$H_{XYZ} = -2 \sum_{i>j} (I_1 \hat{S}_{ix} \hat{S}_{jx} + I_2 \hat{S}_{iy} \hat{S}_{jy} + I_3 \hat{S}_{iz} \hat{S}_{jz}). \quad (10.16)$$

Отметим, что в операторной форме H_{XYZ} представляет собой один из наиболее общих гамильтонианов, билинейных по спиновым операторам, являющихся генераторами группы вращений $SU(2)$. В практически важном аксиально-симметричном случае $I_1 = I_2 = I, I_3 = \lambda I$ ($\lambda \neq 1$) гамильтониан (10.16) часто называют гамильтонианом XXZ -модели

$$H_{XXZ} = -2I \sum_{i>j} (\hat{S}_{ix}\hat{S}_{jx} + \hat{S}_{iy}\hat{S}_{jy} + \lambda\hat{S}_{iz}\hat{S}_{jz}). \quad (10.17)$$

В зависимости от знака обменного интеграла и величины параметра анизотропии выделяют системы типа «легкая ось» и «легкая плоскость». При $\lambda = 0$ мы имеем так называемую $XX0$ -модель, которую следует отличать от XY -, или планарной модели, в которой положение спинов ограничено xy -плоскостью. Другими словами, $XX0$ -и XY -модели описываются одним и тем же гамильтонианом, но имеют разные фазовые пространства.

Исторически первым примером системы с анизотропным билинейным взаимодействием была классическая модель Изинга. Задача линейной цепочки в модели Изинга имеет интересную историю. Она была предложена В. Ленцом своему ученику Изингу в начале 20-х гг. XX в., т. е. еще до создания квантовой механики и до обменной модели Гейзенберга. Речь шла о предельно упрощенной модели ферромагнетика, в которой магнитные моменты рассматривались как «стрелки», которые могут иметь только две ориентации. Полученное Изингом точное решение этой задачи, к сожалению, обнаружило существование дальнего магнитного порядка (ферромагнетизма) только при $T = 0$ К, тем не менее даже одномерная модель Изинга оказалась очень интересным объектом. Хотя первоначально модель Изинга была введена для описания ферромагнетиков, она оказалась пригодной для моделирования по-

ведения самых различных систем, представляющих собой совокупность взаимодействующих объектов, как квантовых, так и классических, каждый из которых может находиться в нескольких различных состояниях. Формально каждому объекту сопоставляется некоторый эффективный спин, или псевдоспин, величина которого определяется соотношением: число состояний $= 2S + 1$, заимствованным из квантовой механики. Состояние системы определяется распределением объектов по состояниям. В классической модели Изинга предполагается, что стационарные состояния системы соответствуют минимуму энергии (или в общем случае – функции Ляпунова) вида

$$H_{Ising} = -2 \sum_{i>j} I_{ij} S_{iz} S_{jz} , \quad (10.18)$$

где I_{ij} – параметры взаимодействия, которые обычно, независимо от типа систем, называют обменными интегралами. В самом популярном случае $s = 1/2$ («двухуровневые» объекты) вместо спиновых переменных s_z используют «переменные» Паули $\sigma_z = \pm 1/2$, или просто $\sigma = \pm 1/2$. Модель Изинга представляет собой единственную модель системы взаимодействующих частиц, для которой в одно- и двумерном случаях существуют точные решения, в частности, критического поведения различных физических величин типа восприимчивостей.

Точное решение двумерной (плоской) модели Изинга было получено Онсагером в 1944 г. и явилось вехой в истории науки о фазовых переходах и критических явлениях. Критическая температура фазового перехода в этой модели при учете взаимодействия только ближайших соседей определяется соотношением

$$\tanh \frac{I}{4kT_c} = \sqrt{2} - 1 ,$$

а для теплоемкости найдена логарифмическая расходимость: $C(T \rightarrow T_c) \propto \ln |T - T_c|$. Для критического поведения спонтанной намагниченности изинговского ферромагнетика получен степенной закон «1/8»: $M(T) \propto (T_c - T)^{1/8}$. Точное решение трехмерной модели Изинга, а также модели Гейзенберга (даже и в двухмерном случае!) отсутствует.

Непрерывный аналог модели Изинга играл и играет выдающуюся роль в теории фазовых переходов. Представим себе решетку, в каждом узле которой задается переменная $\varphi(\mathbf{r})$, изменяющаяся от $-\infty$ до $+\infty$. Пусть гамильтониан при этом имеет вид

$$H = -\frac{I}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{b}} [\varphi(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{b})]^2 + \lambda \sum_{\mathbf{r}} [\varphi^2(\mathbf{r}) - \varphi_0^2]^2. \quad (10.19)$$

При $\lambda \rightarrow \infty$ эта модель изоморфна модели Изинга, так как в пределе $\varphi(\mathbf{r})$ принимает всего два значения: $\pm\varphi_0$. Вместо решеточной модели введем ее непрерывный аналог

$$\begin{aligned} H &= \int \left[\frac{c}{2} (\nabla \varphi(\mathbf{r}))^2 + \lambda (\varphi^2(\mathbf{r}) - \varphi_0^2)^2 \right] d\mathbf{r} = \\ &= \int \left[\frac{c}{2} (\nabla \varphi(\mathbf{r}))^2 + \frac{a}{2} \varphi^2(\mathbf{r}) + \lambda' \varphi^4(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} + \text{const}, \quad (10.20) \end{aligned}$$

где $c = -Ib^{2-d}$, $a = -2\lambda\varphi_0^2b^{-d}$, b – постоянная решетки, а d – размерность пространства.

Квантовая модель Изинга может рассматриваться как частный предельный случай анизотропной XXZ -модели Гейзенберга при $\lambda \rightarrow \infty$. Классический же вариант модели Гейзенберга соответствует пределу бесконечной величины спина ($S \rightarrow \infty$), когда эффекты квантования становятся несущественными.

Среди негейзенберговских спин-гамильтонианов выделим изотропный биквадратичный обмен типа

$$H_{bq} = \sum_{m>n} j_{mn} (\hat{\mathbf{S}}_m \cdot \hat{\mathbf{S}}_n)^2 \quad (10.21)$$

с обменным параметром j_{mn} , как правило, много меньшим обменного интеграла I_{mn} , а также ряд анизотропных слагаемых. Прежде всего, это антисимметричный обмен Дзялошинского – Мориа типа

$$H_{DM} = \sum_{i>j} \mathbf{d}_{ij} [\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_j] \quad (10.22)$$

с векторным обменным параметром \mathbf{d}_{ij} – вектором Дзялошинского, величина которого тоже, как правило, много меньше обменного интеграла I_{ij} .

Одноионная спиновая анизотропия (SIA) включает слагаемые 2-, 4-, 6-го порядков, в соответствии со степенью спиновых операторов, ограничиваемой сверху величиной $2S$. Так, одноионная анизотропия второго порядка появляется для $S \geq 1$ и может быть представлена в виде

$$H_{SIA}^{(2)} = \sum_i K_{\alpha\beta}^{(2)}(i) \widetilde{\hat{S}_{i\alpha} \hat{S}_{i\beta}}, \quad (10.23)$$

где $\widetilde{\hat{S}_{i\alpha} \hat{S}_{i\beta}} = \frac{1}{2} \{ \hat{S}_{i\alpha}, \hat{S}_{i\beta} \} - \frac{1}{3} \hat{\mathbf{S}}^2 \delta_{\alpha\beta}$, а $K_{\alpha\beta}^{(2)}(i)$ – симметричный бесшпуровый тензор констант одноионной анизотропии второго порядка. В физике магнитного резонанса эти константы связывают с параметрами начального расщепления, а сам гамильтониан (10.23) для отдельного примесного парамагнитного центра обычно записывают в общем виде как

$$\begin{aligned} H_0^{(2)} = & D(S_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}^2) + E(S_x^2 - S_y^2) + p(S_y S_z + S_z S_y) + \\ & + q(S_x S_z + S_z S_x) + r(S_x S_y + S_y S_x). \end{aligned} \quad (10.24)$$

Операторная форма билинейной симметричной (квазидипольной) части двухионной спиновой анизотропии (TIA)

фактически сводится к обобщению гамильтониана XYZ -модели (10.16)

$$H_{TIA}^{(2)} = \sum_{i>j} K_{\alpha\beta}^{(2)}(ij) \widetilde{\hat{S}_{i\alpha} \hat{S}_{j\beta}}, \quad (10.25)$$

где $\widetilde{\hat{S}_{i\alpha} \hat{S}_{j\beta}} = \frac{1}{2} \{ \hat{S}_{i\alpha}, \hat{S}_{j\beta} \} - \frac{1}{3} (\hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j \delta_{\alpha\beta}$, а $K_{\alpha\beta}^{(2)}(ij)$ – симметричный бесшпуровый тензор констант двухионной анизотропии второго порядка. Обменный вклад в двухионную, или обменную, анизотропию имеет короткодействующий характер, так что константы $K_{\alpha\beta}^{(2)}(ij)$ отличны от нуля практически только для ближайших соседей. Однако заметный вклад в анизотропию может быть связан и с классическим дальнедействующим диполь-дипольным взаимодействием, для которого

$$K_{\alpha\beta}^{(2)}(ij) = \gamma^2 \frac{3X_\alpha X_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}}{R^5},$$

где $\mathbf{R} = \mathbf{R}_{ij}$. Двухионная спиновая анизотропия в общем случае может включать и спиновые операторы более высокого ранга, ограничиваемого сверху величиной $2S$. Так, для ионов 1 и 2 со спинами $S_1(S_2) > 1/2$ анизотропный обмен содержит дополнительные негейзенберговские слагаемые с тензорными спиновыми операторами ранга 2 или даже 3 типа

$$V_{an}^{(22)} \propto \sum_{i,k} (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+k}) S_i^z S_{i+k}^z; \quad V_{an}^{(31)} \propto \sum_{i,k} (S_i^z)^3 S_{i+k}^z, \quad (10.26)$$

вклад которых может быть сравним с квазидипольным вкладом. Более того, новые вклады в двухионную анизотропию отличаются нетривиальной температурной зависимостью (см. гл. 4).

10.3.2. Модель Хаббарда

Модель Хаббарда является сегодня одной из основных моделей для описания сильнокоррелированных систем. Простейшая, или однозонная, модель Хаббарда описывается гамильтонианом

$$\hat{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (10.27)$$

где первое слагаемое – кинетическая энергия движения частиц (электронов, дырок) по решетке, а второе – потенциальная энергия локального кулоновского взаимодействия. Частицы могут занимать единственное орбитальное состояние на узле с двумя возможными ориентациями спина, $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$ и $\hat{c}_{i\sigma}$ – ферми-операторы рождения и уничтожения частицы на узле i с проекцией спина σ , $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$ – оператор числа частиц на узле i с проекцией спина σ , t_{ij} – интеграл переноса частицы. Обычно интеграл переноса резко падает с расстоянием между узлами, тем не менее, во многих задачах теории сильнокоррелированных систем учитывают наряду с переносом между ближайшими соседями (*nn* – *nearest neighbors*) также и перенос между более удаленными соседями (*nnn* – *next-nearest neighbors*, *nnnn* – *next-next-nearest neighbors*). В модели Хаббарда различают два предельных случая: слабой связи, когда потенциальная энергия много меньше кинетической (в простейшем случае $U \ll zt$, z – число ближайших соседей), и сильной связи, когда кинетическая энергия меньше потенциальной ($U \geq zt$). Первый случай фактически соответствует слабокоррелированным системам и сводится к широко используемым моделям коллективизированного магнетизма. Собственно модели Хаббарда и сильнокоррелированным системам соответствует второй случай. В пределе $U \gg zt$ гамильтониан Хаббарда сводится к эффективному

гамильтониану так называемой t - J -модели

$$\hat{H}_{tJ} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + J \sum_{ij} (\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j), \quad (10.28)$$

где в отличие от «старых» операторов $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$ и $\hat{c}_{i\sigma}$ «новые» ферми-операторы рождения и уничтожения частицы на узле $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$ и $\hat{c}_{j\sigma}$ описывают скоррелированные частицы в том смысле, что их перенос допускается только на пустой, не занятый частицей узел. Второе слагаемое в \hat{H}_{tJ} – так называемый кинетический обмен с «антиферромагнитным» обменным интегралом $J = t^2/U > 0$. Спиновые операторы имеют стандартный вид

$$\hat{\mathbf{S}}_i = \sum_{\sigma\sigma'} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \langle \sigma | \hat{\mathbf{S}} | \sigma' \rangle \hat{c}_{j\sigma}, \quad (10.29)$$

где $\langle \sigma | \hat{\mathbf{S}} | \sigma' \rangle$ – спиновая матрица Паули.

Модель Хаббарда исследовалась различными методами: от простой теории среднего поля и теории возмущений, метода функций Грина и метода вспомогательных частиц до метода DMFT, который позволяет рассчитать электронный спектр и различные физические свойства системы при любом соотношении между кинетической и потенциальной энергиями.

10.3.3. Модель Андерсона

Модель Андерсона применяется для систем с двумя группами электронов: коллективизированных (s -) и локализованных (d -), связанных sd -гибридизацией. Гамильтониан модели записывается в виде

$$\hat{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \epsilon_d \sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma}^d + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} +$$

$$+ \sum_{i,j,\sigma} (V_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{d}_{j\sigma} + V_{ij}^* \hat{d}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma}), \quad (10.30)$$

где $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger (\hat{c}_{j\sigma})$ и $\hat{d}_{i\sigma}^\dagger (\hat{d}_{j\sigma})$ – ферми-операторы рождения (уничтожения) для s - и d -электронов соответственно, ϵ_d – энергия d -электрона, V_{ij} – параметр s - d -гибридизации (s - d -переноса). Модель Андерсона широко используется для описания образования локальных атомных моментов, Кондо-изоляторов, тяжелых фермионов, промежуточной валентности.

10.3.4. s - $d(f)$ -модель

В s - $d(f)$ -модели также рассматривают систему с двумя группами электронов: коллективизированными (s -) и локализованными (d -), но связанных не s - d -гибридизацией, а s - d -обменом. Гамильтониан модели записывается в виде

$$\hat{H}_{sd} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} - J_{sd} \sum_{ij} (\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{dj}), \quad (10.31)$$

где J_{sd} – так называемый s - d -обменный интеграл, а спиновый оператор $\hat{\mathbf{S}}$ имеет стандартный вид. s - $d(f)$ -модель широко используется для описания косвенного взаимодействия локализованных спинов через электроны проводимости в металлах и полупроводниках, магнитных примесей в сверхпроводниках, эффекта Кондо, двойного обмена.

10.4. Системы, неустойчивые относительно переноса заряда

В одноконфигурационном приближении с учетом только «монопольного» вклада межэлектронного отталкивания корреляционную энергию модели Хаббарда можно

представить через разность второго E_2 и первого E_1 потенциалов ионизации:

$$U = E_2 - E_1 = [E(N) - E(N-1)] - [E(N-1) - E(N-2)], \quad (10.32)$$

где $E(N) = U \frac{N(N-1)}{2}$. Например, для иона меди Cu^+ с конфигурацией $3d^{10}$: $E_1 = 20.29$, $E_2 = 36.84$ эВ, так что $U = 16.55$ эВ. Естественно ожидать, что корреляционная энергия положительна, хотя в литературе давно и активно обсуждается вопрос формирования атомных центров или даже существования отдельных ионов с отрицательным U (NUC – *negative-U centers*). Чисто электронный механизм формирования таких центров на отдельных атомах связывается с особой устойчивостью полностью или наполовину заполненных оболочек, таких как ns^2 , nd^{10} или nd^5 , благодаря стабилизирующему эффекту зарядовых возбуждений или обменно-корреляционным эффектам (правило Хунда) соответственно. Такой подход позволяет предсказать зарядовую неустойчивость в системе ионов, имеющих номинальные валентные электронные конфигурации ns^1 , d^9 , d^4 , d^6 и даже объяснить отсутствие валентных состояний ионов с электронной конфигурацией s^1 (*valence skipping effect*), например, $\text{Tl}^{2+}(6s^1)$, $\text{Pb}^{3+}(6s^1)$, $\text{Hg}^+(6s^1)$, $\text{Bi}^{4+}(6s^1)$ и т. д.

Простейший гамильтониан системы с отрицательным U по форме совпадает с гамильтонианом Хаббарда

$$\hat{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} - U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (10.33)$$

но с отрицательной энергией корреляции, приводящей к притяжению электронов с противоположными спинами на одном узле и к появлению сверхпроводящих корреляций между парами с бозонной сверхпроводимостью при $T = T_c$

$$T_c = W \frac{1 - 2\nu}{\ln(\nu^{-1} - 1)}, \quad (10.34)$$

где $W = 2zt^2/U$ (простая кубическая решетка) – ширина зоны двухчастичного транспорта (бозонной зоны), $\nu = n/2N$ – относительная концентрация пар (n и N – концентрация электронов и центров с отрицательным U соответственно). Отметим характерное свойство системы с отрицательным U – пиннинг уровня Ферми посередине между электронной и дырочной зонами.

Корреляционную энергию можно представить как

$$U = E(N + 1) + E(N - 1) - 2E(N), \quad (10.35)$$

что позволяет связать U с энергией переноса электрона (дырки) между эквивалентными атомами в решетке. Действительно, без учета эффектов электронной и решеточной релаксации

$$U_{dd} = U - \frac{e^2}{R_{dd}}. \quad (10.36)$$

Условие положительности атомной корреляционной энергии U обычно рассматривают как гарантию устойчивости $d(f)^N$ -электронной системы относительно диспропорционирования: $d^N + d^N \rightarrow d^{N-1} + d^{N+1}$. Эффективное значение U для атомов в кристаллах существенно зависит от электронно-решеточной поляризации окружения. Эффект экранировки U может достигать десятков процентов, особенно большого понижения значений U следует ожидать в системах с сильно поляризуемыми ионами.

Неустойчивость к диспропорционированию наблюдается во многих соединениях на основе переходных элементов, в частности, в оксидах с перовскитной структурой CaFeO_3 , SrFeO_3 , LaCuO_3 , RNiO_3 , RMnO_3 . Вообще говоря, надо различать два типа диспропорционирования: симметричное диспропорционирование катион – катион $\text{Me}^n + \text{Me}^n \rightarrow \text{Me}^{n+1} + \text{Me}^{n-1}$ и асимметричное диспропорционирование катион – анион: $\text{Me}^n + \text{O}^{2-} \rightarrow$

$Me^{n+1}+O^{1-}$. Классическим примером системы, неустойчивой относительно диспропорционирования, является перовскит CaFeO_3 , где, согласно данным эффекта Мёссбауэра, плавный переход $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ наблюдается ниже 290 К с последующим антиферромагнитным упорядочением ниже 115 К. В отличие от CaFeO_3 , где мёссбауэровский спектр ^{57}Fe представляет собой наложение двух сигналов, от Fe^{3+} и Fe^{5+} соответственно, в изоструктурном перовските SrFeO_3 при 4 К наблюдается одиночный спектр, который может быть объяснен в предположении быстрого электронного обмена между двумя валентными состояниями Fe^{3+} и Fe^{5+} . Другими словами, в этой системе возможно формирование квантовых зарядовых димеров *S*- или *P*-типа, описываемых волновыми функциями

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(3d^{n+1})\Psi_2(3d^{n-1}) \pm \Psi_1(3d^{n-1})\Psi_2(3d^{n+1})]$$

соответственно. Многочисленные свидетельства неустойчивости относительно диспропорционирования $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ обнаруживаются в ортоманганите LaMnO_3 , являющемся прародителем систем с колоссальным магнитосопротивлением. Популярным примером диспропорционирования в системах без переходного элемента является оксид со структурой перовскита BaBiO_3 , где вместо ожидаемого, но неустойчивого валентного состояния Bi^{4+} мы имеем дело с диспропорционированным основным состоянием $\text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+}$. Интересно, что путем неизовалентного замещения, например, как в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, этот диэлектрик может быть переведен в сверхпроводник. Диспропорционирование можно рассматривать как результат конденсации экситонов с переносом заряда.

10.5. Псевдоспиновый формализм

Что общего может быть между магнетиком, жидкостью, сегнетоэлектриком, бинарным сплавом, сверхпроводником, нейронной сетью? В предельно упрощенном подходе все эти системы представляют собой совокупность объектов, каждый из которых может находиться в нескольких (чаще всего – двух) состояниях. Всего лишь одно это обстоятельство позволяет во всех случаях ввести некую новую величину, в определенном смысле аналогичную квантовомеханическому спину – псевдоспин и использовать единую математическую схему описания коллективного поведения таких систем, а также установить определенную общность, универсальность такого поведения. Широкое использование известных в квантовой теории спиновых моделей Гейзенберга и Изинга для описания различных систем, и прежде всего сильнокоррелированных систем, является прекрасным примером единства науки и, прежде всего, ее методов, иллюстрацией того, как достижения в определенных областях приводят к прогрессу в смежных направлениях. Ниже мы рассмотрим несколько примеров введения и использования псевдоспинового формализма как для нескольких известных и популярных в физике систем, так и для относительно новых.

10.5.1. Классический решеточный газ

Решеточный газ представляет собой систему атомов (молекул), которые могут занимать узлы некоторой решетки, причем в каждом узле может находиться только один атом. Для решеточного газа с взаимодействием ближайших соседей энергия взаимодействия частиц фактически моделируется как

$$V(0) = \infty, V(r = a) = -|V_0|, V(r > a) = 0,$$

что можно сравнить, например, с известным межмолекулярным потенциалом Леннарда – Джонса

$$V(r) = V_0 \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right].$$

Вводя на узлах решетки псевдоспин $s = 1/2$, так что состояние с проекцией псевдоспина $\nu = +1/2$ соответствует наличию на узле атома, а состояние $\nu = -1/2$ – его отсутствию, можно показать полную эквивалентность модели решеточного газа и модели Изинга с эффективным продольным магнитным полем, определяемым из условия поддержания определенной концентрации атомов (средней плотности газа). Эффективный гамильтониан решеточного газа с учетом химического потенциала примет вид

$$\begin{aligned} H_{lg} &= \frac{1}{2} \sum_{m,n} V(r_{m,n}) N_m N_n - \mu \sum_m N_m = \\ &= -2 \sum_{m,n} I_{mn} s_{zm} s_{zn} - \sum_m h_{zm} s_{zm}, \end{aligned} \quad (10.37)$$

где $I_{mn} = \frac{1}{2} V(r_{m,n})$, а $h_z = \mu - \frac{1}{2} \sum_n V(r_{m,n})$ – эффективное поле, которое определяется из условия постоянства концентрации частиц: $N = \sum_m (\langle s_z(m) \rangle + \frac{1}{2}) = \text{const}$, где $\langle s_z(m) \rangle$ – термодинамическое среднее. Описание решеточного газа моделью Изинга позволяет установить аналогию в поведении изинговских ферромагнетиков и газожидкостей. Намагниченности ферромагнетика будет соответствовать плотность газа

$$\rho = \langle N_m \rangle = \langle s_z(m) \rangle + \frac{1}{2} = m_s + \frac{1}{2}$$

($m_s = \langle s_z(m) \rangle$) – приведенная намагниченность в расчете на один спин). Эффективное поле соответствует давлению, причем вблизи критической точки жидкость – газ

(ферромагнетик – парамагнетик) эта связь имеет вид

$$p - p_c = \rho_c(\mu - \mu_c) + S_c(T - T_c),$$

где p_c, ρ_c, μ_c, S_c – соответственно давление, плотность, хим-потенциал и энтропия при $T = T_c$. Сжимаемость газа $K(T)$ связана с магнитной восприимчивостью

$$4\rho^2 K(T) = \chi(T).$$

Если для магнетика принято рассматривать кривые намагничивания $m_s(h)$, то для газа – (p, V) -изотермы, или кривые Ван-дер-Ваальса. Роль «атомов» в решеточном газе могут играть вакансии, межузельные атомы, другие дефекты, что позволяет использовать модель Изинга для описания статистики дефектных кристаллов.

10.5.2. Модель Изинга и бинарные сплавы типа $A_{1-x}B_x$

Представим кристаллическую решетку, каждый узел которой занят либо атомом сорта A , либо атомом сорта B . Энергия взаимодействия атомов $\epsilon_{AA}, \epsilon_{AB}, \epsilon_{BB}$, вообще говоря, зависит от расстояния между ними. Полная энергия определенной конфигурации распределения атомов A, B по решетке имеет вид

$$E(c) = \sum_{mn} [\epsilon_{AA}(R_{mn})c_m^A c_n^A + \epsilon_{AB}(R_{mn})(c_m^A c_n^B + c_m^B c_n^A) + \epsilon_{BB}(R_{mn})c_m^B c_n^B],$$

где $c_m^{A(B)} = 1$, если в узле m находится атом A (B), или 0, если в узле находится атом B (A), причем

$$c_m^A + c_m^B = 1, \sum_m c_m^A = N(1 - x), \sum_m c_m^B = Nx.$$

Ясно, что энергия $E(c)$ конфигурации $A_{1-x}B_x$ является собственным значением изинговского псевдоспинового гамильтониана

$$H_{AB} = -2 \sum_{m,n} I_{mn} s_{zm} s_{zn} - \sum_m h_{zm} s_{zm}, \quad (10.38)$$

где

$$I_{mn} = 2\epsilon_{AB}(mn) + [\epsilon_{AA}(mn) + \epsilon_{BB}(mn)]$$

есть эффективный обменный интеграл, а

$$h_m = \sum_n [\epsilon_{AA}(mn) - \epsilon_{BB}(mn) + \epsilon_{AB}(mn)]$$

есть эффективное магнитное поле. Условие постоянства концентрации

$$\sum_m s_{zm} = \left(\frac{1}{2} - x\right)N = \text{const}$$

определяет выбор химпотенциала. «Изинговское» описание бинарного сплава и решеточного газа полностью эквивалентны. Обратим внимание, что для сплавов эквивалентного состава AB эффективное магнитное поле отсутствует и их описание эквивалентно описанию изинговского антиферромагнетика в отсутствие внешнего поля.

10.5.3. Модель Изинга в сегнетоэлектриках типа «порядок – беспорядок»

Сегнетоэлектриками называют вещества, в которых при некоторой критической температуре T_c происходит структурный фазовый переход в состояние со спонтанной электрической поляризацией. Так же, как и для магнетиков, реальная картина оказывается существенно многообразнее, в частности, существуют антисегнетоэлектрики с

антипараллельно поляризованными подрешетками, а также системы с так называемым квадрупольным упорядочением. В более широком смысле говорят о системах со структурными фазовыми переходами типа смещения (атомов) и типа «порядок – беспорядок». В сегнетоэлектриках типа «порядок – беспорядок» в простейшем случае ионы, определяющие поляризацию, имеют, как правило, два симметричных равновесных положения в элементарной ячейке (двухямный потенциал), что позволяет ввести псевдоспин $s = 1/2$ и эффективный изинговский гамильтониан вида

$$H_p = -2 \sum_{m,n} I_{mn} s_{zm} s_{zn} - pE \sum_m s_{zm} - 2\hbar \sum_m \Omega_m s_{xm}, \quad (10.39)$$

где кроме традиционного «обменного» спин-спинового вклада с эффективным параметром взаимодействия I_{mn} фигурируют два «полевых» вклада. Первое полевое слагаемое фактически соответствует некоторому электрическому полю, приводящему к неэквивалентности потенциальных ям. Второе слагаемое имеет чисто квантовую природу и описывает квантовый эффект туннелирования между двумя эквивалентными ямами потенциала с частотой Ω . Формально величина $\hbar\Omega$ представляет собой поперечное магнитное поле. Туннелирование может оказывать существенное влияние на поведение сегнетоэлектрика. Оно приводит к «размазыванию» псевдоспина по состояниям $\pm 1/2$ и, соответственно, к уменьшению среднего значения «намагниченности» – поляризации. Более того, при $|\frac{4\hbar\Omega}{I}| \geq 1$ сегнетоэлектрический фазовый переход вообще подавляется. В определенном смысле эффект туннелирования подобен эффекту температуры.

.

10.5.4. Псевдоспиновое описание систем со смешанной валентностью

Рассмотрим модельную систему центров с тремя возможными валентными состояниями: M^0 , M^\pm , образующими зарядовый, или изоспиновый, триплет. M^\pm -центры могут быть связаны с локализованными дырками и электронами соответственно. M^0 -центр соответствует «нейтральному» состоянию, такому как CuO_4^{6-} в непроводящих медных оксидах (CuO , La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ и др.) или MnO_6^{6-} в LaMnO_3 , или BiO_6^{9-} в висмутатах. Три валентных состояния формально связываем с триплетом $M_S = 0, \pm 1$ состояний псевдоспина $S = 1$. Спиновая алгебра для $S = 1$ включает три независимых неприводимых тензора \hat{V}_q^k рангов $k = 0, 1, 2$ с одной, тремя и пятью компонентами соответственно, подчиняющихся теореме Вигнера – Экарта. В традиционной декартовой схеме полный набор нетривиальных псевдоспиновых операторов включает в себя оператор $\hat{\mathbf{S}}$ и пять симметризованных квадратичных форм – антикоммутаторов $\{\hat{S}_i, \hat{S}_j\}$, или спинквадрупольных операторов

$$Q_{ij} = \left(\frac{1}{2} \{S_i, S_j\} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \right), \quad (10.40)$$

линейно связанных с неприводимыми тензорами $\hat{V}_q^1(S)$ и $\hat{V}_q^2(S)$:

$$\begin{aligned} \hat{V}_q^1 &= \hat{S}_q; \hat{V}_0^2 \propto (3\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2), \\ \hat{V}_{\pm 1}^2 &\propto (\hat{S}_z \hat{S}_{\pm} + \hat{S}_{\pm} \hat{S}_z), \hat{V}_{\pm 2}^2 \propto \hat{S}_{\pm}^2, \end{aligned} \quad (10.41)$$

где введены неприводимые компоненты

$$\hat{S}_0 = \hat{S}_z, \hat{S}_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{S}_x \pm i\hat{S}_y). \quad (10.42)$$

В $S = 1$ псевдоспиновой алгебре имеется два оператора: $V_{\pm 1}^1$ и $V_{\pm 1}^2$, или S_{\pm} и $T_{\pm} = \{S_z, S_{\pm}\}$, действие которых приводит к изменению проекции псевдоспина (и числа заполнения) на ± 1 , однако они имеют несколько различные свойства

$$\langle 0 | \hat{S}_{\pm} | \mp 1 \rangle = \langle \pm 1 | \hat{S}_{\pm} | 0 \rangle = \mp 1, \quad (10.43)$$

но

$$\langle 0 | \hat{T}_{\pm} | \mp 1 \rangle = -\langle \pm 1 | (\hat{T}_{\pm} | 0 \rangle = +1. \quad (10.44)$$

Три спин-дипольных оператора \hat{V}_q^1 и пять спин-квадрупольных операторов $\propto \hat{V}_q^2$ образуют восемь операторов Гелл–Манна $\hat{\Lambda}^{(k)}$, являющихся генераторами группы $SU(3)$. Аналогично XYZ -модели Гейзенберга для спина $1/2$ обобщенная модель для спина $S = 1$ будет описываться гамильтонианом, билинейным по $SU(3)$ -генераторам $\hat{\Lambda}^{(k)}$

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} \sum_{k,m=1}^8 I_{km} \hat{\Lambda}_i^{(k)} \hat{\Lambda}_j^{(m)}, \quad (10.45)$$

где i и j нумеруют узлы решетки и их ближайших соседей (в nn -приближении) соответственно.

Для описания различных типов псевдоспинового упорядочения вводятся восемь параметров порядка. Два «диагональных» параметра $\langle \hat{S}_z \rangle$ и $\langle \hat{S}_z^2 \rangle$ можно назвать валентностью и ионностью соответственно. Шесть недиагональных параметров порядка $\langle \hat{V}_q^k \rangle$ ($q \neq 0$) описывают различные эффекты смешивания валентности и ионности. Действительно, операторы \hat{V}_q^k ($q \neq 0$) меняют z -проекцию псевдоспина и переводят состояние $|SM_s\rangle$ в состояние $|SM_s + q\rangle$, меняя таким образом и валентность, и ионность.

Вместо трех псевдоспиновых состояний $|1M\rangle$ можно ввести декартовый базис Ψ , или $|x, y, z\rangle$:

$$|10\rangle = |z\rangle, |1\pm 1\rangle = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(|x\rangle \pm i|y\rangle), \quad (10.46)$$

так что узельная волновая функция может быть представлена в матричной форме как

$$\psi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_1 \exp(i\Phi_1) \\ R_2 \exp(i\Phi_2) \\ R_3 \exp(i\Phi_3) \end{pmatrix}; \quad |\vec{R}|^2 = 1, \quad (10.47)$$

с $\mathbf{R} = \{\sin \Theta \cos \eta, \sin \Theta \sin \eta, \cos \Theta\}$. С учетом общей неопределенной фазы очевидно, что минимальное число динамических переменных, необходимых для описания изолированного псевдоспинового центра с $S = 1$, равно четырем. В более традиционной форме нормированные узельные состояния представим в виде суперпозиции:

$$|\mathbf{c}\rangle = |\mathbf{a}, \mathbf{b}\rangle = \mathbf{c} \cdot \Psi = (\mathbf{a} + i\mathbf{b}) \cdot \Psi, \quad (10.48)$$

где \mathbf{a} и \mathbf{b} – некоторые вещественные векторы. Отметим специфический (*director*) характер вектора \mathbf{c} : $|\mathbf{c}\rangle$ и $|\mathbf{-c}\rangle$ описывают физически эквивалентные состояния.

Матрица псевдоспина на декартовом базисе $|x, y, z\rangle$ имеет простой вид:

$$\langle i | \hat{S}_k | j \rangle = i\epsilon_{ikj}. \quad (10.49)$$

В целом локальные параметры порядка можно представить через векторы \mathbf{a} и \mathbf{b} :

$$\langle \hat{\mathbf{S}} \rangle = -2[\mathbf{a} \times \mathbf{b}], \langle \{\hat{S}_i, \hat{S}_j\} \rangle = 2(\delta_{ij} - a_i a_j - b_i b_j) \quad (10.50)$$

с условием нормировки $\mathbf{a}^2 + \mathbf{b}^2 = 1$. Таким образом, для системы $S = 1$ все локальные параметры порядка определяются двумя классическими векторами или одним комплексным $\mathbf{c} = \mathbf{a} + i\mathbf{b}$.

Эффективный псевдоспиновый гамильтониан модельной системы со смешанной валентностью можно представить как

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_i \left(\Delta_i \hat{S}_{iz}^2 - h_i \hat{S}_{iz} \right) + \sum_{i>j} v_{ij} \hat{S}_{iz}^2 \hat{S}_{jz}^2 + \sum_{i>j} V_{ij} \hat{S}_{iz} \hat{S}_{jz} + \\ & + \sum_{i>j} \left[D_{ij}^{(1)} \left(\hat{S}_{i+} \hat{S}_{j-} + \hat{S}_{i-} \hat{S}_{j+} \right) + D_{ij}^{(2)} \left(\hat{T}_{i+} \hat{T}_{j-} + \hat{T}_{i-} \hat{T}_{j+} \right) \right] + \\ & + \sum_{i>j} t_{ij} \left(\hat{S}_{i+}^2 \hat{S}_{j-}^2 + \hat{S}_{i-}^2 \hat{S}_{j+}^2 \right), \end{aligned} \quad (10.51)$$

где $\hat{T}_{\pm} = \hat{S}_z \hat{S}_{\pm} + \hat{S}_{\pm} \hat{S}_z$. Два первых слагаемых описывают эффекты затравочного псевдоспинового расщепления. Первое слагаемое соответствует аксиальной одноионной псевдоспиновой анизотропии с константой анизотропии, или параметром локальной корреляции: $\Delta = U/2$. При этом второе слагаемое, описывающее *электрон-дырочную асимметрию*, может быть сопоставлено с псевдомагнитным полем h_i (в частности, с реальным электрическим полем). Параметр h играет роль химпотенциала, величина которого выбирается из условия сохранения заряда

$$\sum_i \langle \hat{S}_{iz} \rangle = \text{const}. \quad (10.52)$$

Третье и четвертое слагаемые описывают эффекты коротко- и дальнедействующих нелокальных взаимодействий плотность – плотность, таких как экранированное кулоновское или ковалентное. Остальные три слагаемых

представляют одно- и двухчастичный перенос. Два типа одночастичного транспорта определяются двумя интегралами переноса $D^{(1,2)}$. Интеграл переноса $t'_{ij} = D^{(1)}_{ij} + D^{(2)}_{ij}$ определяет амплитуду вероятности реакции диспропорционирования или рождения электрон-дырочной пары, $M^0 + M^0 \rightarrow M^\pm + M^\mp$ и обратный процесс электрон-дырочной рекомбинации $M^\pm + M^\mp \rightarrow M^0 + M^0$ в то время, как интеграл переноса $t''_{ij} = D^{(1)}_{ij} - D^{(2)}_{ij}$ определяет амплитуду вероятности переноса полярного центра $M^0 + M^\pm \rightarrow M^\pm + M^0$. Двухэлектронный транспорт определяется интегралом переноса t_{ij} – амплитудой вероятности обменной реакции $M^\mp + M^\pm \rightarrow M^\pm + M^\mp$. Стоит отметить, что в простой модели Хаббарда все типы одноэлектронного транспорта определяются одним и тем же интегралом переноса $t'_{ij} = t''_{ij} = t_{ij}$, в то время как рассматриваемая модель предполагает независимость этих параметров.

При использовании гамильтониана (10.51) для описания систем со смешанной валентностью мы имеем дело с восемью параметрами порядка. Двумя классическими параметрами порядка (*diagonal order*) являются валентность, или зарядовая плотность, $\langle \hat{S}_z \rangle$ и ионность, или плотность полярных M^\pm -центров, $\langle \hat{S}_z^2 \rangle$. Кроме того, имеются два комплексных «фермионных» параметра порядка: $\langle \hat{S}_\pm \rangle$ и $\langle \hat{T}_\pm \rangle$, а также комплексный «бозонный» параметр порядка $\langle \hat{S}_\pm^2 \rangle$, описывающие фазовое упорядочение в реакциях с одноэлектронным и двухэлектронным транспортом соответственно (*off-diagonal order*). Параметр порядка $\langle \hat{S}_\pm^2 \rangle = |\Psi| e^{\pm \phi}$ фактически является сверхпроводящим параметром порядка с модулем $|\Psi|$ и фазой ϕ .

В общем случае в приближении молекулярного поля введем несколько псевдоспиновых фаз с определенной ионностью:

1. Моновалентная диэлектрическая фаза с $\langle \hat{S}_z^2 \rangle = 0$.

Данная фаза является фазой основного состояния для различных диэлектриков, например, оксидов с положительным значением параметра Δ . Все центры имеют одинаковое валентное M^0 -состояние. При этом все параметры порядка обращаются в нуль даже в пределе при $T \rightarrow 0$: $\langle \hat{S}_z^2 \rangle = \langle \hat{S}_z \rangle = \langle \hat{S}_+^2 \rangle = \langle \hat{S}_+ \rangle = 0$, определяя для псевдоспина фазу типа «легкая плоскость». Такую фазу для квантовых спиновых систем называют *квантовым парамагнетиком*.

2. M^\pm -фаза с полным диспропорционированием и $\langle \hat{S}_z^2 \rangle = 1$.

Данная фаза представляет собой бинарную смесь полярных M^\pm -центров, возможную при отрицательном значении параметра Δ . В отличие от M^0 -фазы, в M^\pm -фазе нет фермионного транспорта ($\langle \hat{S}_\pm \rangle = 0$), в то время как бозонный может существовать ($\langle \hat{S}_\pm^2 \rangle \neq 0$). Таким образом, M^\pm -фаза как система сильнокоррелированных электронных и дырочных центров эквивалентна системе жестких (*hard-core*) бозонов с отталкиванием, или электрон-дырочной жидкости. Соответственно мы можем выделить три фазовых состояния бинарной смеси M^\pm -центров:

а) диэлектрическая фаза с зарядовым упорядочением (CO) с определенным значением ионности $\langle \hat{S}_z \rangle = \pm 1$ и отсутствием бозонного транспорта $\langle \hat{S}_\pm^2 \rangle = 0$;

б) бозе-конденсат (BS), или сверхпроводящая фаза, с $\langle \hat{S}_z \rangle = 0$, $\langle \hat{S}_\pm^2 \rangle \neq 0$;

в) смешанное сверхпроводящее состояние с зарядовым упорядочением (BS+CO – *supersolid*) с $0 < |\langle \hat{S}_z \rangle| < 1$, $\langle \hat{S}_\pm^2 \rangle \neq 0$.

3. Наиболее общей для модельной псевдоспиновой системы является тройная $M^{0,\pm}$ -фаза с неопределенной валентностью и ионностью ($0 < \langle \hat{S}_z^2 \rangle < 1$), а также с сосуществованием как фермионного, так и бозонного транспорта.

Глава 11

Метод НТО в теории атома

Теория групп широко используется в теории как свободного атома, так и атома в кристалле. Прежде всего, отметим теоретико-групповую классификацию электронных состояний, основанную на фундаментальной теореме Вигнера о связи собственных значений E_n и собственных функций $\psi_{n\alpha}$ оператора Гамильтона ($\hat{H}\psi_{n\alpha} = E_n\psi_{n\alpha}$) с неприводимыми представлениями группы симметрии гамильтониана.

Действительно, в силу коммутации оператора преобразования симметрии \hat{T}_g с оператором Гамильтона: $[\hat{H}, \hat{T}_g] = 0$ функции $\hat{T}_g\psi_{n\alpha}$ являются собственными функциями гамильтониана \hat{H} с тем же самым собственным значением E_n , т. е. $\hat{T}_g\psi_{n\alpha}$ в общем случае может быть представлена в виде линейной комбинации функций мультиплета, соответствующего собственному значению E_n : $\hat{T}_g\psi_{n\alpha} = \sum_{\beta} D_{\beta\alpha}^{(n)}(g)\psi_{n\beta}$, где коэффициенты линейной комбинации фактически представляют матричные элементы матрицы неприводимого представления группы симметрии. Таким образом, каждому собственному значению ставится в соответствие неприводимое представление группы симметрии, так что собственные функции образуют базис этого неприводимого представления. Эта теорема позволяет только из соображений симметрии предсказать трансформационные свойства собственных функций, кратность вырождения (число элементов базиса).

Не менее важным является использование теории групп для расчета матричных элементов, основанное на

теореме Вигнера – Эккарта. Эта теорема является формализацией простого правила «необращения» в нуль матричного элемента как определенного интеграла: отличный от нуля вклад в интеграл вносит только часть подинтегральной функции, инвариантная относительно всех преобразований системы координат, образующих группу симметрии.

Группа трехмерных вращений SU_2 является группой симметрии свободного атома. Собственные функции квадрата и z -компоненты момента количества движения являются базисом неприводимого представления группы трехмерных вращений SU_2 , что делает теорию группы SU_2 важнейшей составляющей теории многоэлектронного атома.

11.1. Элементы теории углового момента

Оператор момента количества движения в квантовой механике вводится как векторный эрмитовый оператор $\hat{\mathbf{J}}$, декартовы компоненты которого \hat{J}_α ($\hat{J}_\alpha^\dagger = \hat{J}_\alpha$) удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta] = i\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{J}_\gamma, \quad (11.1)$$

в частности,

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hat{J}_z \quad (11.2)$$

(плюс все циклические перестановки). Перестановочные соотношения (11.1) можно представить в эквивалентной форме

$$[\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}}] = i\hat{\mathbf{J}}, \quad (11.3)$$

где в левой части фигурирует векторное произведение операторов момента. Интересно, что безразмерный оператор момента фактически совпадает с инфинитезимальным

оператором группы вращений, а компоненты тензора Леви – Чивита в правой части (11.1) являются структурными константами группы SU_2 .

Компоненты оператора момента коммутируют с квадратом момента

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_\alpha] = 0, \quad (11.4)$$

что означает возможность одновременного точного задания квадрата момента и одной из его проекций (обычно z -проекции).

Вводя неприводимые компоненты момента

$$\hat{J}_0 = \hat{J}_z; \hat{J}_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y), \quad (11.5)$$

($\hat{J}_q^\dagger = (-1)^q \hat{J}_{-q}$, $\hat{\mathbf{J}}^2 = \sum_q (-1)^q \hat{J}_q \hat{J}_{-q}$), перепишем перестановочные соотношения (11.1) в виде

$$[\hat{J}_0, \hat{J}_{\pm 1}] = \pm \hat{J}_{\pm 1}; [\hat{J}_{\mp 1}, \hat{J}_{\pm 1}] = \hat{J}_0. \quad (11.6)$$

Вводя собственные функции z -проекции момента, удовлетворяющие уравнениям

$$\hat{J}_0 \Psi_m = m \Psi_m, \quad (11.7)$$

и используя первые из перестановочных соотношений (11.6), легко показать, что операторы $\hat{J}_{\pm 1}$ являются операторами повышения/понижения собственного значения m на единицу:

$$\hat{J}_{\pm 1} \Psi_m = \alpha_m^\pm \Psi_{m\pm 1},$$

причем $\alpha_m^- = -\alpha_{m-1}^{+*}$, учитывая поведение операторов $\hat{J}_{\pm 1}$ при эрмитовом сопряжении. Таким образом, с помощью операторов $\hat{J}_{\pm 1}$ можно строить СФ оператора \hat{J}_0 с СЗ, отличающимися на единицу: $\dots \Psi_{m-1}, \Psi_m, \Psi_{m+1}, \dots$. В силу

коммутативности операторов $\hat{J}_{\pm 1}$ и $\hat{\mathbf{J}}^2$ эти функции будут являться СФ и для квадрата момента

$$\hat{\mathbf{J}}^2 \Psi_m = \gamma \Psi_m ,$$

образуя мультиплет функций с одним и тем же СЗ.

Полагая конечным число СФ в таком мультиплете $\Psi_{j'}, \Psi_{j'+1}, \dots, \Psi_m, \dots, \Psi_{j-1}, \Psi_j$, мы видим, что мультиплет состоит из функций Ψ_m со значением числа m , меняющимся от минимального j' до максимального j через единицу: $j' \leq m \leq l$. Ясно, что такое ограничение мультиплета возможно только при условии, что

$$\hat{J}_{+1} \Psi_j = 0; \hat{J}_{-1} \Psi_{j'} = 0 ,$$

т. е. $\alpha_j^+ = 0, \alpha_{j'}^- = 0$. Действуя оператором квадрата момента $\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{J}_0^2 + \hat{J}_0 - 2\hat{J}_{-1}\hat{J}_{+1}) = (\hat{J}_0^2 - \hat{J}_0 - 2\hat{J}_{+1}\hat{J}_{-1})$ на граничные элементы мультиплета

$$\hat{\mathbf{J}}^2 \Psi_j = j(j+1) \Psi_j = \gamma \Psi_j; \hat{\mathbf{J}}^2 \Psi_{j'} = j'(j'-1) \Psi_{j'} = \gamma \Psi_{j'} ,$$

получим $\gamma = j(j+1) = j'(j'-1)$, откуда при условии $j' \leq j$ приходим к единственному решению: $j' = -j$. Таким образом, мультиплет, элементы которого в дальнейшем будем обозначать Ψ_{jm} (jm -функции), включает $d_j = 2j+1$ функций с $-j \leq m \leq j$. Полагая $d_j = 1, 2, 3, \dots$, мы приходим к важнейшему выводу о существовании только целых или полуцелых значений числа j – квантового числа момента, или просто момента: $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots$. Действуя оператором квадрата момента на jm -элемент мультиплета

$$\hat{\mathbf{J}}^2 \Psi_{jm} = (m^2 \pm m + 2|\alpha_{jm}^{\pm}|^2) \Psi_{jm} = j(j+1) \Psi_{jm} ,$$

находим для коэффициентов α_m^{\pm} в пределах jm -мультиплета

$$\alpha_{jm}^{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} [j(j+1) - m(m \pm 1)]^{\frac{1}{2}}$$

со стандартным выбором фазы. Таким образом, для матричных элементов оператора момента получаем окончательное выражение

$$\begin{aligned}\langle j'm'|\hat{J}_0|jm\rangle &= m\delta_{j'j}\delta_{m'm}, \\ \langle j'm'|\hat{J}_{\pm 1}|jm\rangle &= \pm\frac{1}{\sqrt{2}}[j(j+1)-m(m\pm 1)]^{\frac{1}{2}}\delta_{j'j}\delta_{m'm\pm 1},\end{aligned}\quad (11.8)$$

где учтено, что оператор момента диагонален по квантовому числу j .

При $j=1$ часто вместо неприводимого $|jm\rangle$ -базиса используется декартовый $|x, y, z\rangle$ -базис, в котором декартовы компоненты момента выглядят удивительно простым образом:

$$\langle\alpha|\hat{J}_\beta|\gamma\rangle = i\epsilon_{\alpha\beta\gamma}, \quad (11.9)$$

где α, β, γ пробегает значения x, y, z .

11.2. Неприводимые тензорные операторы

Неприводимым тензорным оператором ранга k (k — целое или полуцелое) называется совокупность $2k+1$ величин (компонент) V_q^k ($-k \leq q \leq k$), которые удовлетворяют следующим коммутационным соотношениям с циклическими компонентами оператора углового момента системы \hat{J} :

$$[\hat{J}_{\pm 1}, \hat{V}_q^k] = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{k(k+1)-q(q\pm 1)}\hat{V}_{q\pm 1}^k; \quad [\hat{J}_0, \hat{V}_q^k] = q\hat{V}_q^k. \quad (11.10)$$

Эти линейные соотношения определяют компоненты неприводимого тензора с точностью до произвольного множителя, общего для всех компонент. При стандартном выборе фазы $(\hat{V}_q^k)^\dagger = (-1)^{k-q}\hat{V}_{-q}^k$. При повороте системы

координат, определяемом углами Эйлера $\omega = \{\alpha, \beta, \gamma\}$, компоненты неприводимого тензорного оператора преобразуются с помощью D -функций (матриц) Вигнера:

$$\hat{V}_{q'}^k(x') = \sum_q D_{qq'}^k(\omega) \hat{V}_q^k(x), \quad (11.11)$$

где x и x' – совокупность всех аргументов неприводимого тензора в исходной и повернутой системе координат. Формулу (11.11) можно считать вторым (эквивалентным (11.10)) определением неприводимого тензорного оператора. Неприводимым тензорным произведением ранга k двух неприводимых тензорных операторов $\hat{V}_{q_1}^{k_1}$ и $\hat{V}_{q_2}^{k_2}$ называется неприводимый тензорный оператор $[\hat{V}^{k_1} \times \hat{V}^{k_2}]^k$, компоненты которого равны

$$[\hat{V}^{k_1} \times \hat{V}^{k_2}]_q^k = \sum_{q_1, q_2} \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_1 & q \end{bmatrix} \hat{V}_{q_1}^{k_1} \hat{V}_{q_2}^{k_2},$$

где $\begin{bmatrix} \dots \\ \dots \end{bmatrix}$ – коэффициенты Клебша – Гордана. Скалярное произведение неприводимых тензорных операторов лишь множителем отличается от неприводимого тензорного произведения ранга 0:

$$[\hat{V}^{k_1}(x_1) \times \hat{V}^{k_2}(x_2)]^0 = \delta_{k_1 k_2} [k_1]^{\frac{1}{2}} (\hat{V}^{k_1}(x_1) \cdot \hat{V}^{k_1}(x_2)).$$

Для векторных операторов – неприводимых тензоров ранга 1 –

$$[\hat{A}^1 \times \hat{B}^1]^0 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{B}}).$$

Из компонент двух векторных операторов можно образовать 3 неприводимых произведения рангов 0, 1 и 2.

Неприводимое тензорное произведение векторных операторов ранга 1 выражается через обычное векторное произведение

$$[\hat{A}^1 \times \hat{B}^1]_q^1 = -\frac{i}{\sqrt{2}}[\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}}]_q.$$

11.3. Теорема Вигнера – Эккарта

В общем случае для матричных элементов неприводимых тензорных операторов на функциях, также являющихся неприводимыми тензорами определенной группы симметрии, справедлива теорема Вигнера – Эккарта, утверждающая, что такие матричные элементы отличны от нуля только в том случае, когда подинтегральное выражение может быть сведено к инварианту группы симметрии – величине, преобразующейся по тождественному представлению группы симметрии, что обеспечивает независимость определенного интеграла от соответствующего преобразования системы координат.

Согласно теореме Вигнера – Эккарта для группы вращений матричные элементы произвольного неприводимого тензорного оператора \hat{V}_q^k на базисе $|jm\rangle$ функций могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} & \langle n_1 j_1 m_1 | \hat{V}_q^k | n_2 j_2 m_2 \rangle = \\ & = (-1)^{j_1 - m_1} \begin{pmatrix} j_1 & k & j_2 \\ -m_1 & q & m_2 \end{pmatrix} \langle n_1 j_1 || \hat{V}^k || n_2 j_2 \rangle, \quad (11.12) \end{aligned}$$

где $\begin{pmatrix} \cdots \\ \cdots \end{pmatrix}$ – коэффициент Вигнера. Инвариантный множитель $\langle n_1 j_1 || \hat{V}^k || n_2 j_2 \rangle$ называется приведенным матричным элементом (*submatrix element*) оператора \hat{V}_q^k . Все неприводимые тензорные операторы одного ранга имеют

на определенном базисе матричные элементы, отличающиеся только приведенными матричными элементами, а их зависимость от проекций m_1, q, m_2 определяется $3jm$ -символом – коэффициентом Вигнера. Приведенные матричные элементы эрмитового неприводимого тензорного оператора имеют следующие свойства симметрии:

$$\langle n_1 j_1 || \hat{V}^k || n_2 j_2 \rangle = (-1)^{j_2 - j_1 + k} \langle n_2 j_2 || \hat{V}^k || n_1 j_1 \rangle^*.$$

Приведем примеры приведенных матричных элементов для оператора момента количества движения и тензорной сферической гармоники:

$$\begin{aligned} \langle J || J || J \rangle &= \sqrt{J(J+1)(2J+1)}; \\ (l_1 || C^k || l_2) &= (-1)^{l_1} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

11.4. Вторичное квантование в атомах

Наиболее общим и эффективным методом расчетов в схеме среднего поля для nl -оболочек является метод двойных неприводимых тензорных операторов в формулировке Джадда, в котором стандартные комбинации операторов рождения и уничтожения nlm -электронов $\hat{a}_{nlm_1\mu_1}^+ \hat{a}_{nlm_2\mu_2}$ заменяются на двойной неприводимый тензорный оператор $\hat{W}_{\alpha\beta}^{ab}$ согласно соотношению

$$\begin{aligned} \hat{W}_{\alpha\beta}^{ab}(l') &= \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{mm'} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & a \\ \sigma & -\sigma' & \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l & l' & b \\ m & -m' & \beta \end{bmatrix} \times \\ &\times (-1)^{\frac{1}{2} + \sigma' + l' + m'} \hat{a}_{lm\sigma}^\dagger \hat{a}_{l'm'\sigma'}, \end{aligned} \quad (11.13)$$

где $a=0$ или 1, $|l-l'| \leq b \leq l+l'$. Для операторов $\hat{W}_{\alpha\beta}^{ab}(nl)$ справедлива теорема Вигнера–Эккарта. Так, в пределах конфигурации эквивалентных электронов

$$\begin{aligned} < nl^N SM_S L M_L | \hat{W}_{\alpha\beta}^{ab}(nl) | nl^N S' M'_S L' M'_L > = \\ &= (-1)^{S-M_S} \begin{pmatrix} S & a & S' \\ -M_S & \alpha & M'_S \end{pmatrix} \times \\ &\times (-1)^{l-M_L} \begin{pmatrix} L & b & L' \\ -M_L & \beta & M'_L \end{pmatrix} W_{SL:S'L'}^{(ab)}(ll), \quad (11.14) \end{aligned}$$

где приведенные матричные элементы $W_{SL:S'L'}^{(ab)}(ll)$ (спектроскопические коэффициенты Рака) определены так, что для одноэлектронной конфигурации

$$W_{\frac{1}{2}l;\frac{1}{2}l}^{(ab)}(ll) = -[a, b]^{\frac{1}{2}},$$

где $[a, b] = (2a+1)(2b+1)$. Эти коэффициенты связаны со стандартными спектроскопическими коэффициентами Рака:

$$W^{(0b)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}[b, S]^{\frac{1}{2}}U^{(b)}; \quad W^{(1b)} = -\sqrt{2}[b]^{\frac{1}{2}}V^{(1b)}. \quad (11.15)$$

Для парамагнитных кластеров с группой точечной симметрии G_0 вводятся $n\gamma$ -оболочки ($D^{(\Gamma)}$ – неприводимое представление группы G_0), многоэлектронные конфигурации $n_1\Gamma_1^{N_1}n_2\Gamma_2^{N_2}, \dots$ и соответствующие кристаллические термы $^{2S+1}\Gamma$. Отметим, что формально анализ многоэлектронной структуры кластеров эквивалентен схеме сильно-го КП.

Наиболее удобным и эффективным методом расчетов в этой схеме является метод двойных неприводимых тензорных операторов, вводимых по аналогии с (11.13).

$$\begin{aligned} \hat{W}_{\alpha\nu}^{a\gamma}(\Gamma_1\Gamma_2) = \sum_{\sigma_1\sigma_2} \sum_{\mu_1\mu_2} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & a \\ \sigma_1 & -\sigma_2 & \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \gamma \\ \mu_1 & -\mu_2 & \nu \end{bmatrix} \times \\ \times (-1)^{\frac{1}{2}+\sigma_2+j(\Gamma_2)+\mu'} \hat{a}_{f\Gamma_1\mu_1\sigma_1}^\dagger \hat{a}_{f\Gamma_2\mu_2\sigma_2}, \end{aligned} \quad (11.16)$$

где $\begin{bmatrix} \cdots \\ \cdots \end{bmatrix}$ – коэффициенты Клебша–Гордана точечной группы.

Обратим внимание, что этим соотношением вводятся, вообще говоря, двухоболочечные $(n_1\Gamma_1 - n_2\Gamma_2)$ тензорные операторы, действующие в пространстве состояний конфигураций типа $n_1\Gamma_1^{N_1}n_2\Gamma_2^{N_2}$ с фиксированным $(N = N_1 + N_2)$ полным числом электронов

$$\begin{aligned} < t_{2g}^{n_1} e_g^{n_2} S M_S \Gamma \mu | \hat{W}_{\alpha\nu}^{a\gamma}(\Gamma_i\Gamma_j) | t_{2g}^{n'_1} e_g^{n'_2} S' M'_S \Gamma' \mu' > = \\ = (-1)^{S-M_S} \begin{pmatrix} S & a & S' \\ -M_S & \alpha & M'_S \end{pmatrix} (-1)^{j(\Gamma)-\mu} \left\langle \begin{matrix} \Gamma & \gamma & \Gamma \\ -\mu & \nu & \nu' \end{matrix} \right\rangle^* \times \\ \times W_{S\Gamma:S'\Gamma'}^{(a\gamma)}(\Gamma_i\Gamma_j), \end{aligned} \quad (11.17)$$

где $\left\langle \begin{matrix} \cdots \\ \cdots \end{matrix} \right\rangle$ – в общем случае комплексные коэффициенты Вигнера (3Г-символы) точечной группы (O_h) , $W^{(a\gamma)}$ – приведенные матричные элементы (спектроскопические коэффициенты Рака), определенные так, что для одноэлектронной конфигурации

$$W_{\frac{1}{2}\Gamma_i\frac{1}{2}\Gamma_j}^{(a\gamma)}(\Gamma_i\Gamma_j) = -[a, \gamma]^{\frac{1}{2}},$$

где $[a] = 2a + 1$, $[\Gamma]$ – размерность представления. Обратим внимание на комплексное сопряжение для 3Г-символа в (11.17).

Отметим, что в литературе различные авторы используют различные определения коэффициентов Клебша–Гордана, Вигнера, спектроскопических коэффициентов, теоремы Вигнера–Эккарта для точечных групп. На наш взгляд, наиболее удобным является вариант, принятый литовской школой, наиболее приближенный к соответствующему аппарату группы вращений (алгебре Рака).

В терминах неприводимых тензорных операторов гамильтониан спин-орбитального взаимодействия \hat{V}_{SO} в схеме среднего поля примет вид

$$V_{so} = \sum_i \xi_{nl}(\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i) = -\frac{\langle l||l||l \rangle}{\sqrt{6}} \xi_{3d} \sum_q (-1)^q \hat{W}_q^{11}{}_{-q}(ll),$$

где ξ_{3d} – одноэлектронный параметр спин-орбитальной связи, $\langle l||l||l \rangle = \sqrt{l(l+1)(2l+1)}$. В схеме сильного поля

$$V_{so} = \sum_{\Gamma_i \Gamma_j} < \Gamma_i || \xi || \Gamma_j > \sum_q (-1)^q \hat{W}_q^{11}{}_{-q}(\Gamma_i \Gamma_j), \quad (11.18)$$

где $< e_g || \xi || e_g > = 0 : < e_g || \xi || t_{2g} > = < t_{2g} | \xi || e_g >^*$,

$$< e_g || \xi || t_{2g} > \approx -3\sqrt{2} \xi_{3d}, < t_{2g} || \xi || t_{2g} > \approx 3\xi_{3d}. \quad (11.19)$$

11.5. Гамильтониан переноса электрона

Гамильтониан переноса электрона имеет стандартный вид:

$$\hat{H}_{tr} = \sum_{f_1 l_1 m_1 f_2 l_2 m_2} t_{f_1 l_1 m_1 f_2 l_2 m_2} \hat{a}_{f_1 l_1 m_1}^\dagger \hat{a}_{f_2 l_2 m_2} + h. c., \quad (11.20)$$

где $\hat{a}_{f_1 l_1 m_1}^\dagger$ рождает электрон в $l_1 m_1$ -состоянии на f_1 -узле, а $\hat{a}_{f_2 l_2 m_2}$ уничтожает электрон в $l_2 m_2$ -состоянии на f_2 -узле;

$t_{f_1 l_1 m_1 f_2 l_2 m_2}$ – интеграл переноса. Для двухцентрового интеграла переноса, как и интеграла перекрывания, справедлив аналог теоремы Вигнера – Экарта:

$$\begin{aligned}
 t_{f_1 l_1 m_1 f_2 l_2 m_2} &= \int \phi_{l_1 m_1}^*(\mathbf{r}) \hat{H} \phi_{l_2 m_2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{12}) d\mathbf{r} = \\
 &= \langle l_1 m_1 | \hat{H} | l_2 m_2 \rangle = \\
 &= \sum_{kq} (-1)^{l_1 - m_1} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ -m_1 & q & m_2 \end{pmatrix} t_k(l_1 l_2) C_q^{k*}(\mathbf{R}_{12}),
 \end{aligned} \tag{11.21}$$

где k удовлетворяет правилу треугольника

$$|l_1 - l_2| \leq k \leq l_1 + l_2$$

при четном значении суммы $l_1 + k + l_2$. В частности, для $l_1 = 1, l_2 = 2$ (p - d -перенос/перекрывание) k принимает только два значения: $k = 1, 3$. В системе координат с осью O_z , направленной вдоль радиус-вектора \mathbf{R}_{12} , мы имеем $C_q^k(\mathbf{R}_{12} \parallel O_z) = \delta_{q0}$ и

$$\begin{aligned}
 \langle 10 | \hat{H} | 20 \rangle &= t_{pd\sigma} = -\sqrt{\frac{2}{15}} t_1(pd) + \sqrt{\frac{3}{35}} t_3(pd), \\
 \langle 1 \pm 1 | \hat{H} | 2 \pm 1 \rangle &= t_{pd\pi} = -\sqrt{\frac{1}{10}} t_1(pd) - \sqrt{\frac{1}{35}} t_3(pd),
 \end{aligned}$$

где $t_{pd\sigma}$ и $t_{pd\pi}$ – интегралы переноса по σ - и π -связям соответственно.

11.6. Обменное взаимодействие

Гамильтониан прямого обменного взаимодействия двух ионов с электронными конфигурациями $n_1 l_1^{N_1}$ и $n_2 l_2^{N_2}$ может быть представлен в виде:

$$\hat{V}_{ex}(1, 2) = \sum I^*(f_1 l_1 l_1 f_2 l_2 l_2 | b_1 b_2 b \beta) \times$$

$$\times \left[\hat{W}^{ab_1}(l_1 l_1) \times \hat{W}^{ab_2}(l_2 l_2) \right]_{\beta}^b, \quad (11.22)$$

где

$$\left[\hat{W}^{ab_1} \times \hat{W}^{ab_2} \right]_{\beta}^b = \sum_{\alpha \beta_1 \beta_2} \begin{bmatrix} b_1 & b_2 & b \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta \end{bmatrix} (-1)^{\alpha} \hat{W}_{\alpha \beta_1}^{ab_1} \hat{W}_{-\alpha \beta_2}^{ab_2}$$

есть тензорное произведение двойных тензорных операторов ранга b в орбитальном пространстве и обычное скалярное произведение в спиновом пространстве. С учетом кинетического и потенциального вкладов обменные параметры могут быть представлены в виде:

$$\begin{aligned} I(f_1 l_1 l_1 f_2 l_2 l_2 | b_1 b_2 b \beta) &= \sum_{\beta_1, \beta_2} \sum_{m_1, m'_1, m_2, m'_2} [l_1 l_2]^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} b_1 & b_2 & b \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta \end{bmatrix} \times \\ &\times (-1)^{l_1 - m_1} \begin{pmatrix} l_1 & b_1 & l'_1 \\ -m_1 & \beta_1 & m'_1 \end{pmatrix} (-1)^{l_2 - m_2} \begin{pmatrix} l_2 & b_2 & l'_2 \\ -m_2 & \beta_2 & m'_2 \end{pmatrix} \times \\ &\times \left\{ \frac{t(f_1 l_1 m_1 | f_2 l_2 m'_2) t(f_2 l_2 m_2 | f_1 l_1 m'_1)}{U} - \right. \\ &\left. - \frac{1}{2} J(f_1 l_1 m_1 f_2 l_2 m_2 | f_2 l_2 m'_2 f_1 l_1 m'_1) \right\}, \quad (11.23) \end{aligned}$$

где $\frac{U}{2}$ — средняя энергия переноса, $J(f_1 l_1 m_1 f_2 l_2 m_2 | f_2 l_2 m'_2 f_1 l_1 m'_1)$ — гейзенберговский обменный интеграл. Пренебрежение межконфигурационными эффектами и смешиванием термов ^{2S+1}L приводит к четным значениям $(b_1 + b_2)$ и b . Несмотря на сложный вид обменных параметров, они имеют простую зависимость от направления радиуса-вектора пары \mathbf{R}_{12} :

$$I(f_1 l_1 l_1 f_2 l_2 l_2 | b_1 b_2 b \beta) = J(f_1 l_1 l_1 f_2 l_2 l_2 | b_1 b_2 b) C_{\beta}^b(\mathbf{R}_{12}), \quad (11.24)$$

где обменные параметры $J(f_1 l_1 l_1 f_2 l_2 l_2 | b_1 b_2 b)$ зависят от $|\mathbf{R}_{12}|$.

Оператор обменного взаимодействия в неприводимой тензорной форме существенно отличается от простейшего оператора гайзенберговского обмена вида

$$\hat{V}_{ex}^{(G)} = 2I(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \quad (11.25)$$

и может быть назван обобщенным гамильтонианом обменного взаимодействия. Этот оператор так же, как и его упрощенный вариант (11.25), сохраняет величину суммарного спина пары $\mathbf{S}_{12} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ и его проекцию. Однако в отличие от $\hat{V}_{ex}^{(G)}$ новый оператор может менять величину спина отдельного центра S_1 (или S_2), т. е. фактически он приводит к смешиванию различных спиновых состояний центра. Кроме того, обобщенный обменный гамильтониан является сложным орбитальным оператором. \hat{V}_{ex} содержит бесспиновую ($a = 0$) и спин-зависимую ($a = 1$) части. Тензорная структура бесспинового или чисто орбитального обмена существенно отличается от операторной структуры кулоновского взаимодействия, где $b = b_1 + b_2$. В частности, слагаемые с $b_1 = b_2 = 1$; $b = 0$ и $b_1 = b_2 = 2$; $b = 0$ сводятся к изотропному билинейному $\hat{V}_{11} = I_{11}(\hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{L}}_2)$ и биквадратичному $\hat{V}_{22} = I_{22}(\hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{L}}_2)^2$ орбитальному обмену, если учесть, что

$$[\hat{W}_{f_1}^{01}(n_1 l_1) \times \hat{W}_{f_2}^{01}(n_2 l_2)]_0^0 = (\hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{L}}_2), \quad (11.26)$$

$$[\hat{W}_{f_1}^{02}(n_1 l_1) \times \hat{W}_{f_2}^{02}(n_2 l_2)]_0^0 = (\hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{L}}_2) + (\hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{L}}_2)^2. \quad (11.27)$$

При $b = 0$ мы приходим к пространственно изотропной обменной связи. Слагаемое $a = 0$ соответствует бесспиновому, чисто орбитальному изотропному и анизотропному обмену, в частности, билинейному и биквадратичному орбитальному обмену $\propto (\mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{L}_2)$ и $\propto (\mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{L}_2)^2$ соответственно,

тогда как слагаемые с $a = 1$ дают спин-зависимый обмен, который только при $b_1 = b_2 = b = 0$ сводится к обычному гейзенберговскому обмену (11.22) при фиксированных значениях $L_1 S_1$ и $L_2 S_2$. Гамильтониан (11.22) включает недиагональные слагаемые с $L_1 S_1 \neq L'_1 S'_1$, $L_2 S_2 \neq L'_2 S'_2$, ответственные, в частности, за обменно-индуцированный перенос энергии, давидовское расщепление и эффекты смешивания термов. Обменный гамильтониан (11.22) может быть легко обобщен на описание межконфигурационных эффектов $(n_1 l_1 - n'_1 l'_1, n_2 l_2 - n'_2 l'_2)$, в частности, эффектов смешивания пространственной четности, имеющих важное значение для расчета спин-зависимой электрической поляризации и магнитоэлектрических эффектов.

11.7. Сверхобменное взаимодействие

Гамильтониан сверхобменного взаимодействия двух ионов с электронными конфигурациями $n_1 l_1^{N_1}$ и $n_2 l_2^{N_2}$ через промежуточный немагнитный ион – лиганд – имеет то же самое выражение (11.22), что и для прямого обмена, однако со специфической зависимостью обменных параметров от геометрии сверхобмена:

$$I(f_1 l_1 l_1 f_2 l_2 l_2 | b_1 b_2 b \beta) = \sum_{k_1 k_2} J(f_1 l_1 l_1 f_2 l_2 l_2 | b_1 b_2 k_1 k_2 b) [C^{k_1}(\mathbf{R}_{10}) \times C^{k_2}(\mathbf{R}_{20})]_{\beta}^b. \quad (11.28)$$

Если мы пренебрегаем межконфигурационными эффектами для магнитных катионов, $(b_1 + b_2)$ и $(k_1 + k_2)$ – четные числа. Для сверхобменного взаимодействия, связанного с определенной $n_0 l_0$ -оболочкой лиганда, мы приходим к четным числам k_1 и k_2 , подчиняющимся правилу треугольника: $k_{1,2} \leq 2l_0$. Для механизма, связанного с межконфигурационным $n_0 l_0 \rightarrow n'_0 l'_0$ возбуждением $|l_0 - l'_0| \leq k_{1,2} \leq (l_0 + l'_0)$,

тогда как четность $k_{1,2}$ совпадает с четностью $(l_0 \pm l'_0)$. Кроме того,

$$|k_1 - k_2| \leq b \leq k_1 + k_2, |b_{1,2} - c| \leq k_{1,2} \leq b_{1,2} + c,$$

$$|l_0 - l'_0| \leq c \leq l_0 + l'_0,$$

а $k_{1,2} + l_0 + l'_0, b_{1,2} + k_{1,2} + c, b_1 + b_2$ являются четными числами.

При $b = 0$ мы получаем пространственно изотропную сверхобменную связь с обменными параметрами, зависящими от геометрии сверхобмена следующим образом:

$$\begin{aligned} I(b_1 b_2 00) &= \\ &= \sum_{k_1 k_2} (-1)^{k_1} [k_1]^{-1/2} \delta_{b_1 b_2} \delta_{k_1 k_2} J(b_1 b_2 k_1 k_2 0) P_{k_1}(\cos \theta_{12}), \end{aligned} \quad (11.29)$$

так как

$$\begin{aligned} &[C^{k_1}(\mathbf{R}_{10}) \times C^{k_2}(\mathbf{R}_{20})]_0^0 = \\ &= (-1)^{k_1} [k_1]^{-1/2} (C^{k_1}(\mathbf{R}_{10}) \cdot C^{k_1}(\mathbf{R}_{20})) \delta_{k_1 k_2} = \\ &= (-1)^{k_1} [k_1]^{-1/2} \delta_{k_1 k_2} P_{k_1}(\cos \theta_{12}). \end{aligned} \quad (11.30)$$

Для типичных лигандов с валентной p -оболочкой $l_0 = 1, l'_0 = 0$ мы приходим к простой угловой зависимости:

$$\begin{aligned} I(b_1 b_2 00) &= \delta_{b_1 b_2} \left(J(b_1 b_1 000) - \frac{1}{\sqrt{3}} J(b_1 b_1 110) \cos \theta_{12} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{5}} J(b_1 b_1 220) \frac{3 \cos^2 \theta_{12} - 1}{2} \right), \end{aligned} \quad (11.31)$$

где первое и третье слагаемые определяют вклад внутриконфигурационных эффектов, а второе – вклад $np-n's$ -эффектов.

Гамильтониан обменного взаимодействия двух nd -ионов с электронными конфигурациями $t_{2g}^{n_1}e_g^{n_2}$ имеет достаточно сложный вид:

$$\hat{V}_{ex}(1, 2) = \sum_{a\gamma_1, \gamma_2} I^*(f_1\Gamma_1\Gamma'_1 f_2\Gamma_2\Gamma'_2 | \gamma_1\gamma_2\gamma\nu) \times \\ \times \left[\hat{W}^{a\gamma_1}(\Gamma_1\Gamma'_1) \times \hat{W}^{a\gamma_2}(\Gamma_2\Gamma'_2) \right]_{\nu}^{\gamma}, \quad (11.32)$$

где

$$\left[\hat{W}^{a\gamma_1} \times \hat{W}^{a\gamma_2} \right]_{\nu}^{\gamma} = \sum_{\alpha\nu_1\nu_2} \begin{bmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma \\ \nu_1 & \nu_2 & \nu \end{bmatrix} (-1)^{\alpha} \hat{W}_{\alpha\nu_1}^{a\gamma_1} \hat{W}_{-\alpha\nu_2}^{a\gamma_2}$$

есть тензорное произведение двойных тензорных операторов, являющееся скаляром в спиновом пространстве и тензором ранга γ в орбитальном пространстве. Отметим, что волновые функции и тензорные операторы заданы в (11.32) в локальных системах координат. Для янтеллеровских ионов E -типа (Cu^{2+} , Mn^{3+}) можно использовать псевдоспиновый формализм с состояниями $|E2\rangle$ и $|E0\rangle$, приписываемыми $|+1/2\rangle$ и $|-1/2\rangle$ состояниям псевдоспина $\tau = 1/2$. Орбитальные части операторов \hat{W}^{aE} могут быть заменены следующим образом:

$$\hat{W}_0^{aA_1} \Rightarrow \hat{1}; \hat{W}_0^{aE} \Rightarrow \hat{\tau}_z; \hat{W}_2^{aE} \Rightarrow \hat{\tau}_x. \quad (11.33)$$

После такого преобразования гамильтониан (11.32) дает обобщение псевдоспинового гамильтониана Кугеля–Хомского.

С учетом кинетического и потенциального вкладов обменные параметры могут быть представлены в виде:

$$I(f_1\Gamma_1\Gamma'_1 f_2\Gamma_2\Gamma'_2 | \gamma_1\gamma_2\gamma\nu) = \sum [\gamma_1\gamma_2]^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma \\ \nu_1 & \nu_2 & \nu \end{bmatrix}^* \times$$

$$\begin{aligned}
& \times (-1)^{j(\Gamma_1) - \mu_1} \left\langle \begin{array}{ccc} \Gamma_1 & \gamma_1 & \Gamma'_1 \\ -\mu_1 & \nu_1 & \mu'_1 \end{array} \right\rangle \times \\
& \times (-1)^{j(\Gamma_2) - \mu_2} \left\langle \begin{array}{ccc} \Gamma_2 & \gamma_2 & \Gamma'_2 \\ -\mu_2 & \nu_2 & \mu'_2 \end{array} \right\rangle \times \\
& \times \left\{ \frac{t(f_1 \Gamma_1 \mu_1 | f_2 \Gamma'_2 \mu'_2) t(f_2 \Gamma_2 \mu_2 | f_1 \Gamma'_1 \mu'_1)}{U} - \right. \\
& \left. - \frac{1}{2} J(f_1 \Gamma_1 \mu_1 f_2 \Gamma_2 \mu_2 | f_2 \Gamma'_2 \mu'_2 f_1 \Gamma'_1 \mu'_1) \right\}. \quad (11.34)
\end{aligned}$$

Легко видеть, что при учете только внутриконтинуальных эффектов ($\Gamma_1 = \Gamma'_1$, $\Gamma_2 = \Gamma'_2$) обменные параметры обращаются в нуль, если $j(\Gamma_1) + j(\Gamma_2)$ нечетно.

Для октаэдрических комплексов, взаимодействующих через один общий лиганд, в системе координат с локальной осью O_z , направленной на общий лиганд, можно получить достаточно простое выражение для интегралов переноса (табл. 11.1), если ограничиться учетом взаимодействия через общий лиганд (модель углового перекрывания):

$$t(f_1 \Gamma_1 \mu_1 | f_2 \Gamma_2 \mu_2) = \sum_{l=0;1} t_{\mu_1 \mu_2}^{(l)} D_{\mu_1 \mu_2}^{(l)}(\omega_{12}), \quad (11.35)$$

где $D_{\mu_1 \mu_2}^{(l)}(\omega_{12})$ — D -матрица Вигнера, $\omega_{12}(\phi_1, \theta, \phi_2)$ — углы Эйлера, определяющие преобразование поворота от локальной системы координат f_1 -узла к системе координат для f_2 -узла. Интегралы переноса $t_{\mu_1 \mu_2}^{(l)}$ определены для коллинеарных 180° s - s -, σ - σ - и π - π -связей:

$$t_{00}^{(0)} = t_{ss}; \quad t_{00}^{(1)} = t_{\sigma\sigma}; \quad t_{\pm 1 \pm 1}^{(1)} = t_{\pm 1 \mp 1}^{(1)} = t_{\pi\pi};$$

или прямоугольных 90° σ - π - и π - σ -связей:

$$t_{0\pm 1}^{(1)} = t_{\sigma\pi}; \quad t_{\pm 1 0}^{(1)} = t_{\pi\sigma}.$$

Таблица 11.1. Отличные от нуля интегралы переноса $t(f_1\Gamma_1\mu_1|f_2\Gamma_2\mu_2)$, предсказываемые моделью углового перекрытия

$t(f_1 f_2)$	$e_g 0$	$t_{2g}+1$	$t_{2g}-1$
$e_g 0$	$t_{ss} + t_{\sigma\sigma}\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2}}t_{\sigma\pi}\sin\theta e^{-i\phi_2}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}t_{\sigma\pi}\sin\theta e^{i\phi_2}$
$t_{2g}+1$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}t_{\sigma\pi}\sin\theta e^{-i\phi_1}$	$t_{\pi\pi}\cos^2\frac{\theta}{2}e^{-i\phi_1-i\phi_2}$	$t_{\pi\pi}\sin^2\frac{\theta}{2}e^{-i\phi_1+i\phi_2}$
$t_{2g}-1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}t_{\sigma\pi}\sin\theta e^{i\phi_1}$	$t_{\pi\pi}\sin^2\frac{\theta}{2}e^{i\phi_1-i\phi_2}$	$t_{\pi\pi}\cos^2\frac{\theta}{2}e^{i\phi_1+i\phi_2}$

Наиболее просто выглядят угловые зависимости для параметров изотропного обмена:

$$I(f_1e_g e_g f_2e_g e_g|A_1A_1A_10) = \frac{(t_{ss} + t_{\sigma\sigma}\cos\theta)^2}{4U};$$

$$I(f_1e_g e_g f_2t_{2g}t_{2g}|A_1A_1A_10) = \frac{t_{\sigma\pi}^2}{6U}\sin^2\theta;$$

$$I(f_1t_{2g}t_{2g}f_2t_{2g}t_{2g}|A_1A_1A_10) = \frac{t_{\pi\pi}^2}{9U}(2 - \sin^2\theta), \quad (11.36)$$

тогда как для анизотропных параметров мы имеем довольно сложные выражения. Например, обменные параметры, определяющие взаимодействие Дзялошинского–Мория, могут быть определены следующим образом:

$$I(f_1\Gamma_1\Gamma_1f_2\Gamma_2\Gamma_2|T_1A_1T_1\nu) = 0; \Gamma_{1,2} = e_g, t_{2g};$$

$$\begin{aligned} I(f_1t_{2g}e_g f_2e_g e_g|T_1A_1T_1\nu) &= -I(f_1e_g t_{2g} f_2e_g e_g|T_1A_1T_1\nu) = \\ &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{t_{\sigma\pi}(t_{ss} + t_{\sigma\sigma}\cos\theta)}{U} [\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2]_\nu^1; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I(f_1t_{2g}e_g f_2t_{2g}t_{2g}|T_1A_1T_1\nu) &= -I(f_1e_g t_{2g} f_2t_{2g}t_{2g}|T_1A_1T_1\nu) = \\ &= +\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{t_{\sigma\pi}t_{\pi\pi}}{U}\cos\theta [\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2]_\nu^1. \end{aligned} \quad (11.37)$$

Другими словами, взаимодействие Дзялошинского – Мория определяется только межконфигурационным $e_g - t_{2g}$ -обменом, что лишний раз подчеркивает нетривиальную микроскопическую природу антисимметричного обмена.

Глава 12

Ортогонализованные орбитали

12.1. Метод Левдина

Использование атомного базиса для описания электронных состояний в кристалле ограничено в силу неортогональности атомных функций для различных атомов. Одним из наиболее известных методов решения проблемы является ортогонализация по Левдину.

Рассмотрим набор атомных нормированных одноэлектронных функций $\varphi_{\kappa}(\mathbf{r}) = \varphi_{fnlm}(\mathbf{r})$, где f – номер узла решетки, и введем эрмитову матрицу перекрывания $\hat{\Delta} = \hat{\mathbf{1}} + \hat{\mathbf{S}}$ следующим образом:

$$\hat{\Delta}_{\kappa\kappa'} = \langle \varphi_{\kappa}(\mathbf{r}) | \varphi_{\kappa'}(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{\kappa\kappa'} + S_{\kappa\kappa'} . \quad (12.1)$$

Найдем линейное преобразование $\varphi \rightarrow \psi = \varphi \hat{\mathbf{A}}$,

$$\psi_{\kappa}(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa'} \varphi_{\kappa'}(\mathbf{r}) A_{\kappa'\kappa} , \quad (12.2)$$

в результате которого мы получаем набор ортонормированных функций $\psi_{\kappa}(\mathbf{r})$:

$$\langle \psi_{\kappa}(\mathbf{r}) | \psi_{\kappa'}(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{\kappa\kappa'} .$$

Легко видеть, что элементы матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ удовлетворяют матричному уравнению

$$\hat{\mathbf{A}}^{\dagger} \hat{\Delta} \hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{1}} , \quad (12.3)$$

решение которого можно представить в виде

$$\hat{\mathbf{A}} = \hat{\Delta}^{-1/2} \hat{\mathbf{B}}, \quad (12.4)$$

где $\hat{\mathbf{B}}^\dagger \hat{\mathbf{B}} = \hat{\mathbf{1}}$ при условии, что матрица $\hat{\Delta}^{-1/2} = (\hat{\mathbf{1}} + \hat{\mathbf{S}})^{-1/2}$ существует. Очевидно, что выбор унитарной матрицы $\hat{\mathbf{B}}$, а значит, и конкретного способа ортогонализации, неоднозначен. Наиболее популярной и физически разумной является так называемая симметричная ортогонализация Левдина, когда матрица $\hat{\mathbf{B}} = \hat{\mathbf{1}}$ и $\hat{\mathbf{A}} = \hat{\Delta}^{-1/2} = (\hat{\mathbf{1}} + \hat{\mathbf{S}})^{-1/2}$. В случае малого перекрывания, когда условие

$$\sum_{\kappa'} |S_{\kappa' \kappa}| \leq q < 1$$

выполняется для всех κ , ряд

$$(\hat{\mathbf{1}} + \hat{\mathbf{S}})^{-1/2} = \hat{\mathbf{1}} - \frac{1}{2} \hat{\mathbf{S}} + \frac{3}{8} \hat{\mathbf{S}}^2 + \dots \quad (12.5)$$

сходится, что позволяет представить ортонормированные функции ψ_κ как

$$\psi_\kappa(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa'} \left((1 + \hat{S})^{-1/2} \right)_{\kappa \kappa'} \varphi_{\kappa'}(\mathbf{r})$$

или

$$\begin{aligned} \psi_{fnlm}(\mathbf{r}) = & \varphi_{fnlm}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum_{f'n'l'm'} (S_{f'n'l'm'; fnlm} \varphi_{f'n'l'm'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ff'}) + \\ & \frac{3}{4} \sum_{f''n''l''m''} S_{f'n'l'm'; f''n''l''m''} S_{f''n''l''m''; fnlm} \varphi_{f'n'l'm'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ff'})) + \dots \end{aligned} \quad (12.6)$$

Ортогонализированные ψ_{fnlm} -функции, в отличие от неортогонализированных атомных φ_{fnlm} -функций, в дальнейшем будем называть «квазиатомными».

Учитывая, что атомные функции $\varphi_{fnlm}(\mathbf{r})$ образуют базис неприводимого представления $D^{(l)}$ группы вращений, а для интегралов перекрывания справедлив аналог теоремы Вигнера–Экарта, представим $\psi_{fnlm}(\mathbf{r})$ в виде

$$\begin{aligned} \psi_{fnlm}(\mathbf{r}) = & \frac{1}{2[l]^{1/2}} \times \\ & \times \sum_k \sum_{f'n'l'} S_k(f'n'l'; fnl) [C^k(\mathbf{R}_{ff'}) \times \varphi_{f'n'l'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ff'})]_m^l + \\ & + \frac{3}{8[l]^{1/2}} \sum_{k_1 k_2} \sum_{f'n'l'} \sum_{f''n''l''} [l'']^{-1/2} S_{k_1}(f'n'l'; f''n''l'') S_{k_2}(f''n''l''; fnl) \\ & \times \left[C^{k_1}(\mathbf{R}_{f'f''}) \times [C^{k_2}(\mathbf{R}_{f''f}) \times \varphi_{f'n'l'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ff'})]^{l''} \right]_m^l + \dots \end{aligned} \quad (12.7)$$

при четном значении $(k + l' + l)$, $(k_1 + k_2 + l' + l)$, ...

Тензорная структура слагаемых в правой части однозначно указывает на одинаковые трансформационные свойства исходной атомной функции $\varphi_{fnlm}(\mathbf{r})$ и ортогонализованной орбитали $\psi_{fnlm}(\mathbf{r})$ при операции поворота лабораторной системы координат, но не физической системы. Действительно, при преобразованиях системы координат происходит преобразование координат и электрона (\mathbf{r}), и узлов решетки (\mathbf{R}_f), тогда как преобразование физической системы затрагивает только (\mathbf{r}).

В линейном по интегралам перекрывания приближении ортогонализация приводит к смешиванию атомных функций разных атомов (нелокальная гибридизация), тогда как в квадратичном приближении появляется эффект смешивания nlm -функций одного и того же атома (локальная гибридизация).

Соответствующая квадратичная поправка может быть представлена как

$$\Delta\psi_{fnlm}(\mathbf{r}) =$$

$$= \sum_{k f'' n' l'} S_k(f f'' n' l'; f f'' n l) [C^k(\mathbf{R}_{f f''}) \times \varphi_{f n' l'}(\mathbf{r})]_m^l, \quad (12.8)$$

где

$$S_k(f f'' n' l'; f f'' n l) = \frac{3}{8[l]^{1/2}} \sum_{k_1 k_2} \sum_{n'' l''} (-1)^{k_2} [k]^{1/2} \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & k \\ l' & l & l'' \end{matrix} \right\} S_{k_1}(f n' l'; f'' n'' l'') S_{k_2}(f'' n'' l''; f n l) \quad (12.9)$$

при четном значении суммы $k + l' + l$. Отметим, что ортогонализация приводит к повышению роли обычно пустых высоколежащих атомных состояний, для которых характерны большие интегралы перекрывания с атомными функциями заполненных состояний соседних атомов.

Ниже мы рассмотрим различные свойства квазиатомов, сформированных из квазиатомных электронов, а также их взаимодействие. Переход к ортогонализированным электронным состояниям позволяет проиллюстрировать в рамках регулярной процедуры роль различных эффектов, типичных для многоатомных систем.

12.2. Особенности «свободных» квазиатомов

12.2.1. «Делокализация» орбитальных атомных операторов

Делокализация орбитальных атомных состояний в ортогонализированных $\psi_{f n l m}$ -функциях приводит к интересному эффекту «делокализации» орбитальных атомных операторов. Действительно, например, локальный неприводимый тензорный оператор $\hat{V}_\alpha^a(f' n' l')$, действующий на обычном неортогонализированном базисе $(2l' + 1) n' l' m'$ -состояний

f' -атома согласно теореме Вигнера – Эккарта

$$\begin{aligned} & \langle n'l'm' | \hat{V}_\alpha^a(f'n'l') | n'l'm'' \rangle = \\ & = (-1)^{l'-m'} \begin{pmatrix} l' & a & l' \\ -m' & \alpha & m'' \end{pmatrix} \langle n'l' || \hat{V}^a(f'n'l') || n'l' \rangle, \end{aligned} \quad (12.10)$$

на базисе ортогонализованных ψ_{fnlm} функций f -атома будет описываться эквивалентным оператором

$$\begin{aligned} & \hat{V}_\alpha^a(fnl) + 2 \sum_{kb} (-1)^b [l, a]^{1/2} S_k(f f'' nl; f f'' nl) \begin{Bmatrix} k & a & b \\ l & l & l \end{Bmatrix} \times \\ & \times \left[\hat{V}^b(fnl) \times C^k(\mathbf{R}_{ff''}) \right]_\alpha^a + \frac{1}{4[a]^{1/2}} \sum_{k_1 k_2 kb} \sum_{f'n'l'} [b][k]^{1/2} \times \\ & \times S_{k_1}(f'n'l'; fnl) S_{k_2}(f'n'l'; fnl) \langle n'l' || \hat{V}^a(f'n'l') || n'l' \rangle \times \\ & \times \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} k_1 & l' & l \\ k_2 & l' & l \\ k & a & b \end{Bmatrix} \left[\hat{v}^b(fnl) \times C^k(\mathbf{R}_{ff'}) \right]_\alpha^a \end{aligned} \quad (12.11)$$

при четном значении k и суммы $(a + b)$. Здесь $\hat{v}^b(fnl)$ – неприводимый тензорный оператор ранга b с приведенным матричным элементом, равным единице. Эта формула описывает эффект делокализации физических величин, описываемых тензорными операторами. Обратим внимание на появление тензорных операторов $\hat{v}_\beta^b(fnl)$ -ранга, отличного от ранга a исходного оператора.

12.2.2. Эффективный орбитальный момент

Очевидно, что $\psi_{fnlm}(\mathbf{r})$ -функции не являются собственными для операторов $\hat{\mathbf{l}}^2$ и \hat{l}_z , т. е. квадрата и z -компоненты

орбитального момента, хотя и образуют базис неприводимого представления $D^{(l)}$ группы вращений. Тем не менее, мы можем ввести оператор эффективного орбитального момента, или квазимомента $\hat{\mathbf{l}}$, такой что

$$\hat{\mathbf{l}} = -i\hbar \left([\mathbf{r} \times \nabla_r] + \sum_{\mathbf{R}_f} [\mathbf{R}_f \times \nabla_{R_f}] \right). \quad (12.12)$$

По аналогии со свободным атомом, можно ввести сложение орбитальных квазимоментов, формируя многоэлектронные конфигурации и волновые функции $|\tilde{L}SM_{\tilde{L}}M_S\rangle$ -термов $^{2S+1}\tilde{L}$ многоэлектронного «квазисвободного» атома, в котором учтены эффекты ортогонализации одноэлектронных состояний различных центров. Ортогонализация позволяет сохранить многие, хотя и не все, преимущества теории свободного атома, основанные на использовании теории группы вращений. Так, при расчетах матричных элементов на $\psi_{fnlm}(\mathbf{r})$ -функциях неприводимых тензорных операторов типа сферической гармоник $C_q^k(\mathbf{r})$, орбитального момента $\hat{\mathbf{l}}$, заданных в обычном координатном \mathbf{r} -представлении, необходимо помнить, что теорема Вигнера – Эккарта не работает, потому что матричные элементы параметрически зависят от координат векторов решетки, не являясь, вообще говоря, скалярами группы вращений.

В ряде задач, в частности при учете взаимодействия с внешним магнитным полем, важное значение имеет истинный оператор орбитального момента. Легко показать, что в пределах мультиплетов функций $|\tilde{L}M_{\tilde{L}}\rangle$ с определенным значением полного орбитального квазимомента \tilde{L} , связь операторов истинного орбитального момента и квазимомента будет иметь нетривиальный тензорный характер:

$$\hat{L}_i = a_{ij}\tilde{L}_j + a_{ijkl}\tilde{L}_j\tilde{L}_k\tilde{L}_l + \dots, \quad (12.13)$$

где наряду с линейными по квазиоменту слагаемыми присутствуют нелинейные слагаемые 3-й, 5-й, ... степени. Компоненты тензора второго ранга a_{ij} для соединений типа $3d$ -оксидов можно представить в виде

$$a_{ij} = a\delta_{ij} + \Delta a_{ij}, \quad (12.14)$$

где $a \leq 1$, а $\Delta a_{ij} \sim S^2$ (S – интеграл перекрывания катион–анион), причем a отличается от единицы также на величину порядка S^2 . Существенные ограничения на вид тензора a накладывает точечная симметрия парамагнитного иона. Так, для кубической симметрии $\Delta a_{ij} = 0$. Сложная нелинейная связь операторов истинного орбитального момента и квазиомента приведет к нетривиальной записи орбитального зеемановского взаимодействия

$$\hat{V}_Z = \mu_B(\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{H}) = \mu_B \left\{ \hat{\mathbf{L}}\hat{a}^{(2)}\mathbf{H} + \hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{L}}\hat{a}^{(4)}\mathbf{H} + \dots \right\}, \quad (12.15)$$

где мы ввели символическую запись произведения векторов с тензорными константами.

Придавая квазиоменту смысл эффективного орбитального момента, мы приходим к выводу о появлении в зеемановском взаимодействии качественно новых особенностей:

- отличие эффективного g -фактора от единицы (понижение) и появление анизотропии для кристаллов с достаточно низкой симметрией;
- появление существенно новых, нелинейных по квазиоменту (незеемановских) слагаемых.

Подчеркнем, что все эти особенности обусловлены только ортогонализацией исходных одноэлектронных орбиталей и появляются в нулевом приближении до учета эффектов кристаллического поля и ковалентности.

12.2.3. Электрический дипольный момент свободного квазиатома

В решетках без центра инверсии в узлах f соответствующие ортогонализированные орбитали $\psi_{fnlm}(\mathbf{r})$, в отличие от «затравочных» атомных функций $\phi_{fnlm}(\mathbf{r})$, не обладают определенной четностью, что приводит к отличной от нуля электрической дипольной поляризации свободного квазиатома.

С учетом эффектов локальной гибридизации (12.6) одноэлектронный матричный элемент электрического дипольного момента может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} \langle \psi_{fnlm} | \hat{d}_q | \psi_{fnlm'} \rangle &= \frac{2e}{\sqrt{3}} [l]^{\frac{1}{2}} \sum_{a,k} \sum_{f''} \sum_{n'l'} [a] (l || C^1 || l') \times \\ &\times r_{nl;n'l'} S_k(f f'' n' l'; f f'' n l) \left\{ \begin{matrix} 1 & k & a \\ l & l & l' \end{matrix} \right\} \times \\ &\times (-1)^{l-m} \left(\begin{matrix} l & a & l \\ -m & \alpha & m' \end{matrix} \right) \left[\begin{matrix} a & k & 1 \\ \alpha & q' & q \end{matrix} \right] C_{q'}^k(\mathbf{R}_{ff''}), \end{aligned} \quad (12.16)$$

где $a = 0, 2, \dots, 2l$ и $k = a \pm 1$ – четное и нечетное числа соответственно. Здесь $(l || C^1 || l')$ – приведенный матричный элемент тензорной гармоник,

$$r_{nl;n'l'} = \int_0^\infty R_{nl}(r) r^3 R_{n'l'}(r) dr$$

есть радиальный интеграл. Таким образом, на базисе ψ_{fnlm} -состояний с фиксированными fnl оператор дипольного момента может быть заменен эквивалентным оператором

$$\hat{d}_q = \sum_{a,k,f'} d_{ak}(R_{ff'}) \left[\hat{V}^a(l) \times C^k(\mathbf{R}_{ff'}) \right]_q^1, \quad (12.17)$$

где $\hat{V}_\alpha^a(l)$ – орбитальный неприводимый тензорный оператор ранга a .

Особо отметим слагаемые с отличным от нуля значением $a = 2, 4, \dots$, которые прямо связывают электрическую поляризацию с орбитальным состоянием, в частности, квадрупольным, октупольным ... электронными моментами квазиатома и могут определять магнитоэлектрические эффекты.

Вообще говоря, электронная поляризация, индуцированная перекрыванием, может достигать значительных величин, благодаря как большим интегралам перекрывания, так и большим величинам радиальных интегралов $r_{nl;n'l'}$.

Учет линейных по перекрыванию эффектов требует расчета двухцентровых матричных элементов оператора дипольного момента, которые можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{fnlm} | \hat{d}_q | \varphi_{f'n'l'm'} \rangle &= \sum_{a,\alpha,k,q'} (-1)^{l-m} \begin{pmatrix} l & a & l' \\ -m & \alpha & m' \end{pmatrix} \times \\ &\times \langle fnl || d^{ak} || f'n'l' \rangle \begin{bmatrix} a & k & 1 \\ \alpha & q' & q \end{bmatrix} C_{q'}^k(\mathbf{R}_{ff'}). \end{aligned} \quad (12.18)$$

Соответствующий вклад в матрицу дипольного момента на базисе ψ_{fnlm} -состояний с фиксированными fnl имеет тензорную структуру, полностью аналогичную (12.16).

Интересно, что формула типа (12.16) для матрицы дипольного момента на базисе ψ_{fnlm} -состояний с фиксированными fnl может быть использована для расчета вклада перекрывания в вероятности внутриконфигурационных электродипольных переходов, разрешенных для нецентросимметричных квазиатомов.

12.3. Эффективный гамильтониан кристалла

Наиболее удобным методом описания различных свойств системы квазиатомов, позволяющим максимально полно использовать все преимущества, вытекающие из «хороших» трансформационных свойств ортогонализированных орбиталей, является метод вторичного квантования. В этом представлении нерелятивистский гамильтониан кристалла типа окисла переходных элементов имеет стандартный вид суммы слагаемых одно- и двухчастичного типа

$$\begin{aligned}\hat{H} = & \sum_{\langle fnlm\sigma \rangle} t(fnlm|f'n'l'm')\hat{a}_{fnlm\sigma}^\dagger \hat{a}_{f'n'l'm'\sigma} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\langle fnlm\sigma \rangle} F(f_1n_1l_1m_1f_2n_2l_2m_2|f'_1n'_1l'_1m'_1f'_2n'_2l'_2m'_2) \times \\ & \times \hat{a}_{f_1n_1l_1m_1\sigma_1}^\dagger \hat{a}_{f_2n_2l_2m_2\sigma_2}^\dagger \hat{a}_{f'_2n'_2l'_2m'_2\sigma_2} \hat{a}_{f'_1n'_1l'_1m'_1\sigma_1}, \quad (12.19)\end{aligned}$$

где

$$t(fnlm|f'n'l'm') = \langle \psi_{fnlm} | -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \sum_{f''} \frac{Z_{f''}e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ff''}|} | \psi_{f'n'l'm'} \rangle \quad (12.20)$$

является одноэлектронным интегралом кинетической энергии и взаимодействия с ядрами ионов решетки,

$$\begin{aligned}F(f_1n_1l_1m_1f_2n_2l_2m_2|f'_1n'_1l'_1m'_1f'_2n'_2l'_2m'_2) = \\ \int \psi_{f_1n_1l_1m_1}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{f_2n_2l_2m_2}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{f'_1n'_1l'_1m'_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{f'_2n'_2l'_2m'_2}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (12.21)\end{aligned}$$

представляет собой интеграл электростатического взаимодействия между электронами.

Анализ гамильтониана (12.19) начнем со слагаемых, удовлетворяющих условию гомеополарности, т. е. не меняющих число квазиатомных электронов на узлах, что соответствует квазионной модели. Вводя двойные неприводимые тензорные операторы \hat{W}^{ab} согласно (11.13), представим соответствующий гамильтониан в виде

$$\begin{aligned}\hat{H} = & \sum_{fkq} L_q^k(f)^* \hat{W}_{0q}^{0k}(f) + \\ & + \sum_{f_1 f_2} \sum_{k_1 k_2 kq} F^{k_1 k_2 k}_q(f_1 f_2)^* \left[\hat{W}^{0k_1}(f_1) \times \hat{W}^{0k_2}(f_2) \right]_{0q}^{0k} + \\ & + \sum_{f_1 f_2} \sum_{ak_1 k_2 kq} G^{k_1 k_2 k}_q(f_1 f_2)^* \left[\hat{W}^{ak_1}(f_1) \times \hat{W}^{ak_2}(f_2) \right]_{0q}^{0k}, \quad (12.22)\end{aligned}$$

$$t_q^k(f) = 2[k]^{1/2} \sum_{mm'} (-1)^{l-m} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} t(fnlm|fn'l'm'), \quad (12.23)$$

$$\begin{aligned}F^{k_1 k_2 k}_q(f_1 n_1 l_1 n'_1 l'_1 : f_2 n_2 l_2 n'_2 l'_2) = & 2[k_1 k_2]^{1/2} \sum_{q_1 q_2} \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & q \end{bmatrix} \times \\ \times (-1)^{l_1 - m_1 + l_2 - m_2} \sum_{\langle m \rangle} \begin{pmatrix} l_1 & k_1 & l'_1 \\ -m_1 & q_1 & m'_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k_2 & l'_2 \\ -m_2 & q_2 & m'_2 \end{pmatrix} \times \\ \times F(f_1 n_1 l_1 m_1 f_2 n_2 l_2 m_2 | f_1 n'_1 l'_1 m'_1 f_2 n'_2 l'_2 m'_2), \quad (12.24)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}G^{k_1 k_2 k}_q(f_1 n_1 l_1 n'_1 l'_1 : f_2 n_2 l_2 n'_2 l'_2) = & [k_1 k_2]^{1/2} \sum_{q_1 q_2} \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & q \end{bmatrix} \times \\ \times \sum_{\langle m \rangle} (-1)^{l_1 - m_1} \begin{pmatrix} l_1 & k_1 & l'_1 \\ -m_1 & q_1 & m'_1 \end{pmatrix} \times\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times (-1)^{l_2-m_2} \begin{pmatrix} l_2 & k_2 & l'_2 \\ -m_2 & q_2 & m'_2 \end{pmatrix} \times \\ & \times F(f_1 n_1 l_1 m_1 f_2 n_2 l_2 m_2 | f_2 n'_2 l'_2 m'_2 f_1 n'_1 l'_1 m'_1). \end{aligned} \quad (12.25)$$

В одноконфигурационном приближении

$$n'_1 l'_1 = n_1 l_1, n'_2 l'_2 = n_2 l_2.$$

1. Нулевое приближение.

В гамильтониан нулевого приближения для системы квазисвободных атомов включаем все скалярные в узельном $\tilde{L}S$ -представлении слагаемые, т. е. слагаемые с двойными тензорами $\hat{W}^{00}(f)$, $[\hat{W}^{ak}(f) \times \hat{W}^{ak}(f)]^{00}$:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 = & \sum_f L_0^0(f)^* \hat{W}_{00}^{00}(f) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{fk} F_0^{kk0}(ff)^* \times \\ & \times \left\{ [\hat{W}^{0k}(f) \times \hat{W}^{0k}(f)]_{00}^{00} - \left(\frac{[k]}{2[l]} \right)^{1/2} \hat{W}_{00}^{00}(f) \right\} + \\ & + \sum_{f \neq f'} \{ F_{00}^{00}(ff') - G_{00}^{00}(ff') \} \hat{W}_{00}^{00}(f) \hat{W}_{00}^{00}(f'). \end{aligned} \quad (12.26)$$

Гамильтониан \hat{H}_0 включает перенормированные ортогонализацией взаимодействия, типичные для свободных атомов, а также слагаемые типа сферически симметричной (в $\tilde{L}S$ -представлении) части кристаллического поля для f -ионов, заряд-зарядовых (монополь-монопольных) кулоновских и обменных межатомных взаимодействий.

Все эти слагаемые сохраняют полный спин и полный квазиимомент ионов в узлах f , однако приводят к межконфигурационному взаимодействию. Наиболее сильные эффекты при этом связаны со слагаемыми одночастичного типа, а также с монополь-монопольными кулоновскими межатомными взаимодействиями, которые приводят к смешиванию одночастичных nl - и $n'l$ -состояний с перенормировкой соответствующих радиальных функций.

2. Энергия Маделунга.

Полная кулоновская энергия решетки в модели точечных зарядов

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad (12.27)$$

(q_i – эффективный точечный заряд на узле i , R_{ij} – расстояние между узлами i и j) может быть представлена в виде

$$E = \frac{1}{2} \sum_i q_i V_i, \quad (12.28)$$

где

$$V_i = \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{R_{ij}} \quad (12.29)$$

есть потенциал Маделунга, численно равный минимальной энергии, необходимой для удаления (присоединения) электрона с узла i . Обычно его величину рассчитывают с помощью известного метода Эвальда, позволяющего преодолеть проблему слабой сходимости решеточных сумм в (12.27).

3. Эффективный гамильтониан кристаллического поля.

Эффективный гамильтониан кристаллического поля для квазисвободных ионов включает различные одно- и двухузельные слагаемые одно- и двухчастичного типа из

(12.22), которые имеют вид мультиполь-монопольного взаимодействия и уже в первом приближении теории возмущений приводят к «орбитальному» расщеплению $^{2S+1}\tilde{L}$ -термов ионов в узлах f :

$$\hat{V}_{cf} = \sum_{fkq} \left\{ B_{kq}^* \hat{W}_{0q}^{0k}(f) + \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2} F^{k_1 k_2 k}_q (ff)^* \times \right. \\ \left. \times \left[\hat{W}^{0k_1}(f) \times \hat{W}^{0k_2}(f) \right]_{0q}^{0k} \right\}, \quad (12.30)$$

где

$$B_{kq} = L_q^k(f) - (2[l_0])^{1/2} G_{q0}^{k0}(ff) + \\ + (2[l_0])^{1/2} \sum_{f_0} N_{f_0} \{ F_{q0}^{k0}(ff_0) - G_{q0}^{k0}(ff_0) \}. \quad (12.31)$$

Наряду с перенормированным вкладом модели точечных зарядов мы получаем ряд дополнительных вкладов – обменного взаимодействия с лигандами, кинетической энергии и взаимодействия с собственным ядром, а также новый, корреляционный электростатический вклад (второе слагаемое в (12.30)), связанный с появлением анизотропии внутриатомного межэлектронного отталкивания из-за ортогонализации атомных функций. Обратим внимание на то, что корреляционный электростатический вклад в \hat{V}_{cf} имеет существенно отличную от традиционной операторную структуру. Кроме типичного для кристаллического поля эффекта орбитального расщепления, гамильтониан \hat{V}_{cf} приводит к конфигурационному взаимодействию, прежде всего за счет смешивания состояний с различными nl , а также взаимодействию термов с различными \tilde{L} .

Необходимо помнить, что все параметры в (12.30) определяются через одно- или двухчастичные матричные элементы на ортогонализированных функциях, что приводит

к появлению слагаемых либо отсутствующих в традиционной теории кристаллического поля, либо появляющихся в высших порядках теории возмущений. В качестве примера рассмотрим так называемый эффект экранировки КП для $4f$ -электронов редкоземельных ионов, обязанный своим появлением учету внешних заполненных $5s$ - и $5p$ -оболочек. Действительно, эффективное анизотропное электрон-электронное взаимодействие $4f$ - $5s$, $5p$ можно получить двумя способами – либо учитывая в интегралах взаимодействия катион – анион $F_{q0}^{k0}(ff_0)$ примешивание $5s$ - и $5p$ -функций РЗ-иона в функциях лигандов, либо в интегралах $F_{q0}^{k_1k_2k}(ff)$ внутриатомного взаимодействия $4f$ - $5s$, $5p$ $F_{q0}^{k0}(ff_0)$ примешивание лигандных функций в $5s$ - и $5p$ -функциях РЗ-иона. Окончательно вклад обменной экранировки в \hat{V}_{cf} для РЗ-иона в f -узле можно представить как

$$\hat{V}_{cf}^{scr} = \sum_{kq} \Delta B_{kq}^* \hat{U}_q^k(f), \quad (12.32)$$

где ΔB_{kq} оказывается отличным от нуля только при $k = 2$, причем

$$\begin{aligned} \Delta B_{2q} = & -\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{5}} \sum_{k_1k_2} \sum_{l_1l_2l_0} (-1)^{l_0+l_1} [l_0] (l \| C^2 \| l) (l_1 \| C^2 \| l_2) \times \\ & \times \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & 2 \\ l_2 & l_1 & l_0 \end{matrix} \right\} F^k(4f5l_2 \| 4f5l_1) \times \\ & \times \sum_{f_0} S_{k_1}(5l_2 | n_0 l_0) S_{k_2}(5l_1 | n_0 l_0) C_q^2(\mathbf{R}_{ff_0}). \end{aligned} \quad (12.33)$$

Очевидно, что отличный от нуля эффект экранировки дают только $5p$ -электроны ($l_1 = l_2 = 1$). Отметим, что аналогичные результаты получались ранее, но существенно другим, более громоздким методом.

4. *Эффективный гамильтониан межатомных кулоновских мультиполь-мультипольных взаимодействий.*

В эффективный гамильтониан межатомных кулоновских мультиполь-мультипольных взаимодействий \hat{V}_{ee} включаем часть второго слагаемого из (12.22) с $f_1 \neq f_2$, $k_1 \neq 0$, $k_2 \neq 0$:

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{f_1 f_2} \sum_{k_1 k_2 k q} F^{k_1 k_2 k}_q (f_1 f_2)^* \left[\hat{W}^{0k_1}(f_1) \times \hat{W}^{0k_2}(f_2) \right]_{0q}^{0k}. \quad (12.34)$$

Без учета эффектов ортогонализации мы можем воспользоваться формулой (3.16) мультипольного разложения, что дает

$$F^{k_1 k_2 k}_q (f_1 f_2) = (-1)^{k_1} \delta_{k_1+k_2; k} e^2 \frac{\langle n_1 l_1 | r^{k_1} | n'_1 l'_1 \rangle \langle n_2 l_2 | r^{k_2} | n'_2 l'_2 \rangle}{R_{f_1 f_2}^{k+1}} \times \\ \times \left[\frac{(2k)!}{(2k_1+1)! (2k_2+1)!} \right]^{\frac{1}{2}} (l_1 \| C^{k_1} \| l'_1) (l_2 \| C^{k_2} \| l'_2) C_q^k(\mathbf{R}_{f_1 f_2}). \quad (12.35)$$

Учет эффектов ортогонализации приводит к появлению слагаемых с $k_1 + k_2 \neq k$. Обратим внимание на слагаемые типа диполь-дипольного ($k_1 = k_2 = 1$) или диполь-квадрупольного ($k_1 = 1, k_2 = 2$) взаимодействия, которые связаны с индуцированием электрической поляризации квазиатомов за счет конфигурационного взаимодействия.

Третье слагаемое в (12.22) при $f_1 \neq f_2$ представляет собой эффективный гамильтониан межатомного обменного взаимодействия.

12.4. Перенос электрона между ионами в кристалле

12.4.1. Прямой перенос в lm -представлении

Оператор переноса электрона может быть представлен в виде

$$\hat{V}_t = \sum b(f_1 n_1 l_1 m_1 | f_2 n_2 l_2 m_2) \hat{a}_{f_1 l_1 m_1}^\dagger \hat{a}_{f_2 l_2 m_2} + h. c. , \quad (12.36)$$

где

$$b(f_1 n_1 l_1 m_1 | f_2 n_2 l_2 m_2) = \langle \Psi_{f_1 n_1 l_1 m_1} | \hat{h} | \Psi_{f_2 n_2 l_2 m_2} \rangle$$

является интегралом переноса. Одночастичный гамильтониан \hat{h} включает не только оператор кинетической энергии, но и оператор полного электростатического взаимодействия для электрона. Он может быть представлен в виде суммы «внутриатомного» гамильтониана и гамильтониана КП для узла f_1 или f_2 . Без учета эффектов ортогонализации в локальном приближении, т. е. фактически для изолированной пары ионов, интеграл переноса так же, как и интеграл перекрывания (см. выше), может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} & b(f_1 n_1 l_1 m_1 | f_2 n_2 l_2 m_2) = \\ & = \sum_{kq} (-1)^{l_1 - m_1} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ -m_1 & q & m_2 \end{pmatrix} b_k(n_1 l_1 | n_2 l_2) C_q^{k*}(\mathbf{r}_{12}), \end{aligned} \quad (12.37)$$

где ранг гармоник k принимает значения, определяемые правилом треугольника $|l_1 - l_2| \leq k \leq l_1 + l_2$ и требованием четности суммы $l_1 + k + l_2$. В частности, для $l_1 = 1, l_2 = 2$ (p - d -перенос) k принимает всего лишь два значения: $k = 1, 3$.

В системе координат с осью O_z вдоль радиус-вектора пары \mathbf{R}_{12}

$$b(f_1 n_1 10 | f_2 n_2 20) = b_{pd\sigma} = -\sqrt{\frac{2}{15}} b_1(pd) + \sqrt{\frac{3}{35}} b_3(pd),$$

$$b(f_1 n_1 1 \pm | f_2 n_2 2 \pm) = b_{pd\pi} = -\sqrt{\frac{1}{10}} b_1(pd) - \sqrt{\frac{1}{35}} b_3(pd),$$

где $b_{pd\sigma}$ и $b_{pd\pi}$ – интегралы переноса по σ - и π -связи соответственно.

12.4.2. Перенос электрона с участием промежуточных атомов

С учетом эффектов ортогонализации перенос электрона между узлами f_1 и f_2 может идти по схеме $f_1 \rightarrow f_0 \rightarrow f_2$ с участием промежуточных атомов f_0 , обычно немагнитных лигандов типа ионов O^{2-} , F^- . В простейшей модели «трех центров» $f_1 - f_0 - f_2$ соответствующий вклад в интеграл переноса $b(f_1 n_1 l_1 m_1 | f_2 n_2 l_2 m_2)$ может быть представлен как

$$\Delta b(f_1 n_1 l_1 m_1 | f_2 n_2 l_2 m_2) = \sum_{k_1 k_2 k q} (-1)^{l_1 - m_1} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ -m_1 & q & m_2 \end{pmatrix} \times \\ \times b_{k_1 k_2 k}(f_1 n_1 l_1 | f_2 n_2 l_2) [C^{k_1}(\mathbf{R}_{10}) \times C^{k_2}(\mathbf{R}_{20})]_q^{k*}, \quad (12.38)$$

где

$$b_{k_1 k_2 k}(f_1 n_1 l_1 | f_2 n_2 l_2) = \frac{1}{2} (-1)^{\phi[k]} [k]^{1/2} \sum_{n_0 l_0} \left\{ \begin{matrix} l_1 & k_1 & l_0 \\ k_2 & l_2 & k \end{matrix} \right\} \times$$

$$\times [S_{k_1}(f_1 n_1 l_1 | f_0 n_0 l_0) t_{k_2}(f_0 n_0 l_0 | f_2 n_2 l_2) +$$

$$\begin{aligned}
& +t_{k_1}(f_1n_1l_1|f_0n_0l_0)S_{k_2}(f_0n_0l_0|f_2n_2l_2)- \\
& -\frac{3}{4}(\epsilon_{f_1n_1l_1}+\epsilon_{f_2n_2l_2})S_{k_1}(f_1n_1l_1|f_0n_0l_0)S_{k_2}(f_0n_0l_0|f_2n_2l_2)], \\
\end{aligned} \tag{12.39}$$

где мы пренебрегли эффектами КП для квазисвободных атомов. Вообще говоря, перенос электрона с участием промежуточных атомов $f_1 - f_0 - f_2$ может быть ведущим механизмом переноса, существенно превышая прямой перенос $f_1 - f_2$.

Межэлектронное взаимодействие также индуцирует перенос электрона. Так, слагаемые с $f_1 \neq f'_2$, но с $f'_1 = f_2$ в операторе в (12.19) описывают перенос электрона между атомами f_1 и f'_2 , индуцируемый взаимодействием с электронами атома f_2 . Очевидно, что в этом случае мы имеем дело с так называемым коррелированным переносом, т. е. переносом, зависящим от многоэлектронного состояния либо на атомах f_1 и f'_2 , либо на атомах, окружающих эту пару.

12.4.4. Двухэлектронный перенос

Слагаемые с $f_1 = f_2, f'_1 = f'_2$ в операторе межэлектронного взаимодействия в (12.19) описывают перенос двух электронов между атомами f_1 и f_2 . Так, оператор переноса двух эквивалентных электронов может быть представлен как

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{tr}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{\langle fnlm\sigma \rangle} F(f_1nlm_1f_1nlm_2|f_2nlm'_1f_2nlm'_2) \times \\
&\times \hat{a}_{f_1nlm_1\sigma_1}^\dagger \hat{a}_{f_1nlm_2\sigma_2}^\dagger \hat{a}_{f_2nlm'_2\sigma_2} \hat{a}_{f_2nlm'_1\sigma_1} + h.c. \tag{12.40}
\end{aligned}$$

Двухэлектронный перенос «идет» с сохранением полного спина пары. Интересно, что интеграл двухэлектронного

переноса может быть выражен через интегралы гейзенберговского обмена:

$$F(f_1 n l m_1 f_1 n l m_2 | f_2 n l m_1' f_2 n l m_2') = (-1)^{l-m_2+l-m_2'} \times \\ \times \int \psi_{f_1 n l m_1}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{f_2 n l -m_2'}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{f_1 n l -m_2}(\mathbf{r}_2) \psi_{f_2 n l m_1'}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (12.41)$$

что делает сравнимым масштабы энергий спинового обмена и двухчастичного (бозонного) транспорта.

Заключение

В учебном пособии рассмотрены различные вопросы теории атомов в кристаллах: от теории атома водорода и многоэлектронных свободных атомов до теории кристаллического поля и поля лигандов, обменных и обменно-релятивистских взаимодействий, микротeorии магнетизма, сверхтонких взаимодействий, электронно-колебательных взаимодействий, оптических и магнито-оптических эффектов до теории сильнокоррелированных электронных систем. В заключительных главах рассмотрены вопросы теории неприводимых тензорных операторов (алгебры Рака) и теории ортогонализованных электронных состояний. Изложение теории сопровождается многочисленными ссылками на экспериментальные данные и иллюстрируется сравнением теории с экспериментом. Материал учебного пособия позволит читателям – студентам, аспирантам, а также преподавателям и научным сотрудникам – не только ознакомиться с важнейшими разделами и актуальными проблемами сложного мира квантовой теории конденсированного состояния, но и применять изложенные подходы в практике научных исследований, включая даже такие смежные области, как химия и биофизика. Автор надеется, что пособие даст студентам возможность выбрать наиболее интересные направления исследований, которыми они хотели бы заняться в будущем.

Список рекомендуемой литературы

Абрагам А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов : в 2 т. / А. Абрагам, Б. Блини. М. : Мир, 1972. Т. 1. 651 с.; 1973. Т. 2. 349 с.

Альтшулер С. А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев. М. : Наука, 1972. 670 с.

Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов / К. Бальхаузен. М. : Мир, 1964. 360 с.

Батарунас И. В. О коэффициентах Клебша–Гордана точечных групп / И. В. Батарунас, И. Б. Левинсон // Тр. АН Литов. ССР. 1960. Т. 2(22). С. 15–23 (Сер. Б).

Белов С. И. Теория сильнокоррелированных систем / С. И. Белов. Казань : Казан. (Приволж.) федер. ун-т, 2015. 25 с.

Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер. М. : Мир, 2001. 532 с.

Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений / И. Б. Берсукер. Л. : Химия, 1976. 352 с.

Берсукер И. Б. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах / И. Б. Берсукер, В. З. Полингер. М. : Наука, 1983. 336 с.

Брандт Н. Б. Квазичастицы в физике конденсированного состояния / Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский. М. : Физматлит, 2005. 632 с.

Варшалович Д. А. Квантовая теория углового момента / Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. Х. Херсонский. Л. : Физматлит, 1975. 439 с.

Веселов М. Г. Теория атома: Строение электронных оболочек / М. Г. Веселов, Л. Н. Лабзовский. М. : Наука, 1986. 328 с.

Вонсовский С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский. М. : Наука, 1971. 1032 с.

Вонсовский С. В. Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной *d*-оболочкой / С. В. Вонсовский, С. В. Грум-Гржимайло, В. И. Черепанов, А. Н. Мень, Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов, А. Е. Никифоров. М. : Наука, 1969. 180 с.

Гайтлер В. Квантовая теория излучения / В. Гайтлер. М. : ИИЛ, 1956. 490 с.

Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь / Д. Гуденаф. М. : Металлургия, 1968. 328 с.

Джадд Б. Вторичное квантование и атомная спектроскопия / Б. Джадд. М. : Мир, 1970. 136 с.

Еремин М. В. Микроскопические модели в конденсированных средах / М. В. Еремин. Казань : Казан. (Приволж.) федер. ун-т, 2011. 112 с.

Звездин А. К. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах / А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов. М. : Наука, 1985. 296 с.

Зоммерфельд А. Строение атома и спектры : в 2 т. / А. Зоммерфельд. М. : ГИТТЛ, 1956. 1288 с.

Изюмов Ю. А. Электронная структура соединений с сильными корреляциями / Ю. А. Изюмов, В. И. Анисимов. М. ; Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2009. 376 с.

Изюмов Ю. А. Базовые модели в квантовой теории магнетизма / Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрыбин. Екатеринбург : УрО РАН, 2002. 259 с.

Ирхин В. Ю. Электронная структура, корреляционные эффекты и физические свойства d - и f -переходных металлов и их соединений / В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин. М. : РХД, 2008. 476 с.

Кондон Е. Теория атомных спектров / Е. Кондон, Г. Шортли. М. : ИИЛ, 1949. 437 с.

Кристофель Н. Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах / Н. Н. Кристофель. М. : Наука, 1974. 336 с.

Крупичка С. Физика ферритов : в 2 т. / С. Крупичка. М. : Мир, 1976. Т. 1. 353 с.; Т. 2. 504 с.

Леушин А. М. Теория оптических спектров. Ч. 1: Классические методы : учеб. пособие / А. М. Леушин. Казань : КазГУ, 2007. 107 с.

Леушин А. М. Теория оптических спектров. Ч. 2: Операторная техника : учеб. пособие / А. М. Леушин. Казань : КазГУ, 2008. 191 с.

Леушин А. М. Таблицы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям кристаллографических точечных групп / А. М. Леушин. М. : Наука, 1968. 142 с.

Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений : в 2 ч. / Э. Ливер. М. : Мир, 1987. Ч. 1. 493 с.; Ч. 2. 445 с.

Мауза Э. В. 6Г-коэффициенты точечных групп / Э. В. Мауза, И. В. Батарунас // Тр. АН Литов. ССР. 1961. Т. 3(26). С. 27 (Сер. Б).

Мауза Э. В. Генеалогические коэффициенты точечных групп / Э. В. Мауза, Б. И. Шапиро, И. В. Батарунас // Литов. физ. сб. 1961. Т. 1. С. 253.

Маттис Д. Теория магнетизма / Д. Маттис. М. : Мир, 1967. 445 с.

Мимс В. Б. Электрополевой эффект в парамагнитном резонансе / В. Б. Мимс. Киев : Наукова Думка, 1982. 224 с.

Митрофанов В. Я. Спектроскопия обменно-связанных комплексов в ионных кристаллах / В. Я. Митрофанов, А. Е. Никифоров, В. И. Черепанов. М. : Наука, 1985. 144 с.

Москвин А. С. Атомы в кристаллах : учеб. пособие / А. С. Москвин, Ю. Д. Панов. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 1998. 114 с.

Москвин А. С. Метод неприводимых тензорных операторов точечных групп : учеб. пособие / А. С. Москвин, И. Г. Бострем. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 1998. 106 с.

Перлин Ю. Е. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов / Ю. Е. Перлин, Б. С. Цукерблат. Кишинев : Штиинца, 1974. 368 с.

Плакида Н. М. Высокотемпературные сверхпроводники / Н. М. Плакида. М. : Междунар. программа образования, 1996. 288 с.

Протодьяконов М. М. Электронное строение и физические свойства кристаллов / М. М. Протодьяконов, И. Л. Герловин. М. : Наука, 1975. 359 с.

Свиридов Д. Т. Теория оптических спектров ионов переходных металлов / Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов. М. : Наука, 1977. 328 с.

Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров / И. И. Собельман. М. : ГИФМЛ, 1963. 640 с.

Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов. М. : Мир, 2001. 519 с.

Уайт Р. Квантовая теория магнетизма / Р. Уайт. М. : Мир, 1985. 304 с.

Цюлике Л. Квантовая химия. Т. 1: Основы и общие методы / Л. Цюлике. М. : Мир, 1976. 512 с.

Черепанов В. И. Методы теории групп в задачах квантовой механики. Точечные группы симметрии / В. И. Черепанов. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 1992. 100 с.

Чернышев В. А. Моделирование наноструктур с помощью программных пакетов GULP и GAMESS / В. А. Чернышев, А. В. Ларин. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2007. 54 с.

Шкловский А. Г. Теория функционала электронной плотности для атомов и простых молекул : монография / А. Г. Шкловский, А. В. Береговой. Белгород : ИД «Белгород» ; НИУ «БелГУ», 2014. 188 с.

Шпольский Э. В. Атомная физика. Т. 2: Основы квантовой механики и строение электронной оболочки атома / Э. В. Шпольский. 4-е изд. М. : Наука, 1974. 445 с.

Шрайвер Д. Теория кристаллического поля / Д. Шрайвер, П. Эткинс. М. : Мир, 2004. 679 с.

Юцис А. П. Математический аппарат теории момента количества движения / А. П. Юцис, И. Б. Левинсон, В. В. Ванагас. Вильнюс : ГИПНЛ Литов. ССР, 1960. 243 с.

Bersuker I. The Jahn – Teller Effect / I. Bersuker. Cambridge : University Press, 2010. 634 p.

Dieke G. H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals /G. H. Dieke ; ed. by H. M. Crosswhite and H. Crosswhite. N. Y. : Interscience Publishers, 1968. 401 p.

Likhtenshtein G. Electron Spin Interactions in Chemistry and Biology: Fundamentals, Methods, Reactions Mechanisms, Magnetic Phenomena, Structure Investigation / G. Likhtenshtein. Switzerland : Springer International Publishing, 2016. 342 p.

Moskvin A.S. Spin and Pseudospin Models: Hamiltonians, Topological Excitations // The Physics of Metals and Metallography. 2003. Vol. 95, suppl. 1. P. 41.

Racah G. Group Theory and Spectroscopy / G. Racah. Princeton, 1951. 102 p.

Tanabe Y. Multiplets of Transition Metals in Crystals / Y. Tanabe, S. Sugano, H. Kamimura. N. Y. ; London : Acad. Press, 1970. 348 p.

Учебное издание

Москвин Александр Сергеевич

АТОМЫ В КРИСТАЛЛАХ

Учебное пособие

Заведующий редакцией
Редактор
Корректор
Компьютерная верстка

М. А. Овечкина
В. И. Попова
В. И. Попова
А. С. Москвин

Подписано в печать 30.10.2018. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 23,25.
Уч.-изд. л. 15,0. Тираж 40 экз. Заказ 131.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

Для заметок

